

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

**Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Akademie
der Wissenschaften**

43. Band, 2. Heft

(Mit 6 Textfiguren)

(Ausgegeben am 12. Juli 1922)

Gedruckt auf Kosten des Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

Wien, 1922

Österreichische Staatsdruckerei

In Kommission bei Alfred Hölder

Universitätsbuchhändler

Buchhändler der Akademie der Wissenschaften

Inhalt

	Seite
Sachs G. und Leopold L., Die Chlorierung des <i>p</i> -Jod-dimethylanilins	49
Franke A. und Groeger G., Über die Einwirkung von Propional-2-methyl- 2-brom auf Natriummalonester	55
Hemmelmayer F., Zur Kenntnis der aus dem 1, 5-Dioxynaphtalin beim Erhitzen mit Kaliumbicarbonat unter Druck entstehenden Dicarbonsäure	61
Müller R., Zur Elektrochemie nichtwässriger Lösungen. I. Mitteilung. Die Methode der Stromdichte-Spannungsmessung bei der Elektrolyse von Metallsalzen in Pyridin (Mit 3 Textfiguren)	67
Müller R. und Duschek A., Zur Elektrochemie nichtwässriger Lösungen. II. Mitteilung. Zersetzungsspannung und Elektrodenpotentiale bei der Elektrolyse von Silbernitrat in Pyridin gelöst, sowie das Potential des Silbers in diesen Lösungen (Mit 3 Textfiguren)	75
Kopetschni E. und Wiesler H., Über eine neue Bildungsweise von Thiazol- derivaten der Anthrachinonreihe	81
— und Wiesler H., Über eine katalytische Doppelwirkung des Kupfers . . .	89
Späth E. und Röder H., Über die Anhalonium-Alkaloide. IV. Die Synthese des Anhalamins	93

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Kremann R., Zoff A. und Oswald X.,** Zur Dynamik der Nitrilbildung aus
Säureanhydriden und Säureamiden. II. Mitteilung. Die kinetische Ver-
folgung der Reaktionen zwischen Azetamid und Essigsäureanhydrid
mittels phasentheoretischer Methoden. (Mit 3 Textfiguren.)
- Kremann R., Rösler W. und Penkner W.,** Zur Dynamik der Nitrilbildung
aus Säureanhydriden und Säureamiden. III. Mitteilung. Die Reaktion
zwischen Benzamid und Essigsäureanhydrid. (Mit 12 Textfiguren.)
- Zinke A. und Dengg R.,** Eine Synthese des Perylens über das 1, 12-Dioxy-
perylene.
- Kremann R., Hemmelmayer J., S. J. und Riemer H.,** Über den Einfluß von
Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte.
XXXVI. Mitteilung: Die Lösungsgleichgewichte der Dioxynaphtaline
mit Amiden. (Mit 38 Textfiguren.)
- Fuchs A.,** Das Schmelzpunktsröhrchen als Reagensglas. (Mit 3 Textfiguren.)
- Kubina H.,** Zur Kenntnis der Halogenatreduktion. Die Jodat- und Chlorat-
reduktion durch arsenige Säure. (Mit 2 Textfiguren.)
- Pollak J. und Spitzer A.,** Über die Bestimmung der Methylgruppen in methy-
lierten Merkaptobenzolen. (Mit 1 Textfigur.)
- Pollak J. und Rudich Z.,** Beitrag zur Einwirkung von Thionylchlorid auf sub-
stituierte Benzolsulfochloride.
- Rosenthal R.,** Zur Chemie der höheren Pilze. XVI. Mitteilung. Über Pilz-
lipoide. (Mit 4 Textfiguren.)

Die Chlorierung des *p*-Jod-dimethylanilins

Von

Georg Sachs und Ludwig Leopold

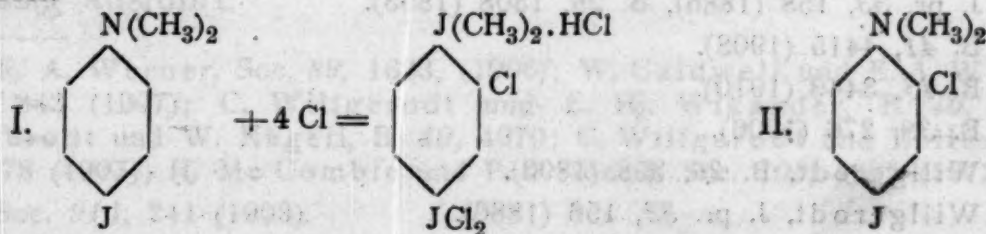
Aus dem II. Chemischen Institut der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Februar 1922)

Bekanntlich ist eine große Zahl aromatischer Jodidchloride einer intramolekularen Umsetzung fähig, indem die beiden am Jod haftenden Chloratome unter Entwicklung von Chlorwasserstoff in den Kern oder in die Seitenkette wandern. Der Substitution geht also hier ein Additionsvorgang voraus.

Läßt man hingegen auf das *p*-Jod-dimethylanilin Chlor in gekühltem Chloroform oder in Eisessig einwirken, so tritt gleichzeitig mit der Addition an das Jod bereits Chlorierung des Kernes ein. Nach der Reaktionsgleichung I entsteht so das Dichlorid des *o*-Chlor-*p*-jod-dimethylanilins, welches mit dem durch die Chlorsubstitution gebildeten Chlorwasserstoff sofort zu einem Chlorhydrat zusammentritt. Dieses ist ein gelbes, amorphes Pulver, das sich mit einer Spur Feuchtigkeit bereits rotbraun färbt und, mit Wasser versetzt, zu einem ebenso gefärbten Öl zerfließt.

Um das Chlorsubstitutionsprodukt, das dem Dichlorid zugrunde liegt, zu gewinnen, waren wir also genötigt, die beiden aktiven Chloratome durch Reduktion zu entfernen. Das so zu erhaltende *p*-Jod-*o*-chlor-dimethylanilin (II.) läßt sich, wie bereits aus einer Angabe von Dains, Vaughan und Janney¹ hervorgeht, und wie wir durch eigene Versuche bestätigen konnten, analog dem *p*-Jod-dimethylanilin durch Jodieren von *o*-Chlordimethylanilin nicht gewinnen.



¹ Am. Soc. 40, 930 (1918), zitiert nach C. 1918, II, 715.

Mittel, die den Jodidchloriden das Chlor entziehen, sind in großer Menge bekannt. Für die präparative Gewinnung des entchlorten Körpers sind sie aber nur in vereinzelt Fällen, in denen sich, ähnlich wie hier, direkt das Dichlorid eines Chlorsubstitutionsproduktes bildete, in Verwendung gekommen.

So wurde die glatt verlaufende Reduktion mit Jodkaliumlösung, die von C. Willgerodt¹ zu einer quantitativen Bestimmungsmethode ausgearbeitet worden ist, von H. Kauffmann und J. Fritz² verwendet, die durch Chlorieren des Jodhydrochinon-dimethyläthers ein kernchloriertes Jodidchlorid erhielten, um dieses (oder eigentlich den entsprechenden Jodosokörper) zu dem Chlor-jod-hydrochinon-dimethyläther zu reduzieren. Des Jodkaliums bedienten sich zu gleichem Zwecke Th. Zincke und P. Jörg³, als sie das *p*-Jodphenyl-methyl-sulfid in einen Körper der Formel $\text{CCl}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{JCl}_2$ verwandelt hatten. Wir haben wegen der gegenwärtig hohen Preise der Jodsalze von deren präparativer Verwendung von vornherein abgesehen.

Manche Jodidchloride verlieren beim Stehen an der Luft ihr aktives Chlor unter Hinterlassen des Stammkörpers, andere bilden beim Behandeln mit Lauge statt des Jodosokörpers ihren Stammkörper zurück, so auch der eben erwähnte Körper von Zincke und Jörg. Das von C. Willgerodt und M. Simonis⁴ aus dem *m*-Acetamino-*p*-jod-toluol erhaltene chlorsubstituierte Dichlorid lieferte beim bloßen Stehen an der Luft das Acetamino-chlor-jod-toluol. Unser Jodidchlorid zeigt jedoch selbst bei längerem Stehen im Vakuum über Ätzkali nur eine unbedeutende Gewichtsabnahme und nach dem Schütteln mit Lauge ließ sich in dieser keine oxydierende Säure nachweisen, die bei dem gewünschten Reaktionsverlauf hätte auftreten müssen.⁵

Äthylalkohol, der sich mit Phenyljodidchlorid zu Jodbenzol und Aldehyd umsetzt⁶ und z. B. auch von Kauffmann und Fritz verwendet wurde, führte, ebenso wie Methylalkohol, zu Schmierbildung.

Ein auch für unser recht empfindliches Chlorid brauchbares Reduktionsmittel fanden wir in dem schon von Willgerodt⁷ erwähnten Schwefelwasserstoff, und zwar wurde er zunächst in Chloroformlösung einwirken gelassen und die gewonnene Base II als Chlorhydrat isoliert; da aber dessen Reinigung, besonders von dem mitentstandenen Schwefel, auf Schwierigkeiten stieß, wurde später in Salzsäuresuspension gearbeitet und die in Freiheit gesetzte Base überdestilliert.

Die Stellung des Chlors im Kern wurde durch Reduktion des Jodidchlorids mit Zink und Salzsäure nachgewiesen. Dieser Vorgang lieferte unter Abspaltung der ganzen Gruppe JCl_2 das erwartete *o*-Chlor-dimethylanilin.

¹ J. pr. 33, 158 (1886), B. 26, 1308 (1893).

² B. 41, 4415 (1908).

³ B. 43, 3449 (1910).

⁴ B. 39, 276 (1906).

⁵ Willgerodt, B. 26, 358 (1893).

⁶ Willgerodt, J. pr. 33, 156 (1886).

⁷ Willgerodt, Die organischen Verbindungen mit mehrwertigem Jod, Stuttgart 1914, p. 29.

sich
bestä
durch
Wirk
schrie
daß in
chlori
zwar
läßt
seines
das a
eines
stituie
die T
sofort
bildet
als m
schied
sich l
unter
war
 $\text{JCl}_2 \cdot \text{C}$
aus d
Denn
dimeth
wohl
unter
konnte

D
A. Ba
gelöst
schwac
Menger
war qu
in Eise

1
Soc. 91,
C. Willg
B. 40, 40
2
3
4

Aus dem von früher her vorliegenden Versuchsmaterial¹ hatte sich ergeben, daß jodsubstituierte Aniline nur dann einigermaßen beständige Dichloride zu liefern vermögen, wenn die Aminogruppe durch Einführung eines Säureradikals stabilisiert ist. Die gleiche Wirkung muß mithin auch dem Eintritt von Alkylgruppen zugeschrieben werden. Weiters haben Caldwell und Werner² gezeigt, daß im *p*-Jodidchlorid-acetanilid (und wohl auch im *o*-Chlor-*p*-Jodidchlorid-acetanilid) das Chlor beim Erwärmen in den Kern, und zwar in *o*-Stellung zur Acetamino-Gruppe,³ tritt. Dementsprechend läßt sich auch für das *p*-Jod-dimethylanilin die primäre Bildung seines normalen Dichlorids der Formel $\text{JCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ vermuten, das aber bereits bei der Temperatur und unter der Bedingung eines Entstehens unter weiterer Chloraufnahme in das chloresubstituierte Dichlorid übergehen würde. Für diese Annahme spricht die Tatsache, daß der Niederschlag beim Einleiten von Chlor nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit auftritt; eine weitere Stütze bildet der Reaktionsverlauf, den die Chlorierung gelegentlich nahm, als man sie in Äther unter starker Kühlung ausführte. Dabei schied sich nämlich einmal sofort ein gelber Körper aus, der sich kurz nach dem Absaugen plötzlich beinahe explosionsartig unter Entwicklung von Chlorwasserstoff zersetzte. Wahrscheinlich war hier das Chlorhydrat des fraglichen Zwischenproduktes $\text{JCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}$ vorgelegen, wobei der nötige Chlorwasserstoff aus dem Äther durch das elementare Chlor gebildet worden war. Denn aus dem Zersetzungsprodukte ließ sich etwas *o*-Chlor-*p*-jod-dimethylanilin-chlorhydrat (Chlorhydrat von II) isolieren, das sehr wohl daraus durch Wanderung des aktiven Chlors in den Kern unter der beobachteten Chlorwasserstoffbildung entstanden sein konnte.

Versuche.

Chlorhydrat des *o*-Chlor-*p*-jodidchlorid-dimethylanilins.

(Gleichung I.)

Das *p*-Jod-dimethylanilin, das nach der Vorschrift von A. Baeyer⁴ dargestellt worden war, wurde in trockenem Chloroform gelöst und Chlorgas bei -12° eingeleitet. Die Lösung färbte sich schwach gelb, und nach einigen Minuten schieden sich reichliche Mengen eines lichtgelben, amorphen Pulvers aus. Die Ausbeute war quantitativ. Ganz gleich verläuft die Reaktion, wenn man sie in Eisessig ausführt.

¹ E. A. Werner, Soc. 89, 1633, (1906); W. Caldwell und E. A. Werner, Soc. 91, 242 (1907); C. Willgerodt und E. Hj. Wikander, B. 40, 4068; C. Willgerodt und W. Nägeli, B. 40, 4070; C. Willgerodt und K. Heusner, B. 40, 4078 (1907); H. Mc Combie und P. J. Ward, Soc. 103, 1995 (1913).

² Soc. 91 I, 241 (1903).

³ Dains, Vaughan und Janney, C. 1918 II, 716.

⁴ B. 38, 2762 (1905).

Das Jodidchlorid zersetzt sich bei 78 bis 85°, wird an der Luft schmierig, in Gegenwart von Feuchtigkeit rotbraun, ist aber in geschlossenen Gefäßen mehrere Tage haltbar. In den organischen Lösungsmitteln (Äther, Chloroform, Benzol, Petroläther, Eisessig und Essigester) ist es in der Kälte unlöslich; beim Erwärmen zersetzt es sich. Unter Wasser oder Kalilauge gibt es ein rotbraunes Öl. Da in der wässrigen Phase nicht nur keine Sauerstoffsäuren des Chlors gefunden wurden, sondern auch nur spurenweise Jod in diese übergegangen war, muß dieses Öl durch weitere Zersetzung des primär gebildeten Jodosokörpers entstanden sein. Durch 20prozentige Salzsäure wird das Jodidchlorid nicht verändert.

0·1919 g Substanz gaben nach Carius 0·3955 g Halogensilber, die in 0·3505 g AgCl übergeführt wurden.

0·2036 g Substanz gaben 0·4195 g Halogensilber, entsprechend 0·3727 g AgCl.

0·0857 g Substanz verbrauchten nach Willgerodt¹ 3·6 cm³ zehntelnorm. Na₂S₂O₃ Lösung.

0·1395 g Substanz verbrauchten 5·8 cm³ zehntelnorm. Na₂S₂O₃ Lösung.

C₈H₁₀NCl₄J ber. Gesamt-Cl 36·47, J 32·64, Aktives Cl 18·24;
gef. > 36·09, 36·38, > 32·54, 31·90, > > 14·89, 14·74.

Infolge der unvermeidlichen Verluste an aktivem Chlor reichen die gefundenen Werte nie an die theoretisch berechneten heran.

o-Chlor-*p*-Jod-dimethylanilin-chlorhydrat.

(Chlorhydrat von II.)

1. 23 g Jodidchlorid wurden in Chloroform aufgeschlemmt und unter Kühlung mit trockenem Schwefelwasserstoffgas behandelt, bis die Chlorwasserstoffentwicklung nachgelassen hatte. Sodann wurde das Chloroform abdestilliert und der Rückstand mit heißem Essigester extrahiert. Das Extrakt gab nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Aceton 6 g weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 98°, die noch mit etwas Schwefel verunreinigt waren, von dem sie durch weiteres Umkrystallisieren nicht getrennt werden konnten.

2. Als die Chlorierung des *p*-Jod-dimethylanilins einmal in Ätherlösung bei -14° ausgeführt wurde, entstand ein unbeständiges Jodidchlorid, über das am Schlusse des allgemeinen Teils das Nähere gesagt ist. Aus seinem schwammigen Zersetzungsprodukt ließen sich mit Essigester weiße Krystalle erhalten, die sich nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem unter 1. dargestellten Chlorhydrat als identisch erwiesen.

0·1978 g Substanz: 0·3229 g Halogensilber, entsprechend 0·2664 g AgCl.

C₈H₁₀NCl₂J ber. Cl 22·30, J 39·91;

gef. > 22·24, > 39·64.

Eine Wiederholung der Chlorierung in Äther führte zu dem gewöhnlich erhaltenen kernchlorierten Jodidchlorid.

¹ B. 26, 1308 (1893).

***o*-Chlor-*p*-Jod-dimethylanilin.**

(II.)

7 g Jodidchlorid wurden mit konzentrierter Salzsäure übergossen und mit Schwefelwasserstoff unter Eiskühlung reduziert. Sodann wurde vom ausgeschiedenen Schwefel filtriert, alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde die zurückgebliebene Flüssigkeit im Vakuum destilliert. Die Ausbeute betrug 4 g, das sind etwa 80% der Theorie. Der Siedepunkt war bei 18 mm Druck 159 bis 161°, bei normalem Druck 276 bis 278° (unter teilweiser Zersetzung).

0.2479 g Substanz: 0.3312 g Halogensilber, entsprechend 0.2501 g AgCl.

0.2016 g Substanz: 0.2694 g Halogensilber, entsprechend 0.2039 g AgCl.

C_8H_9NClJ ber. Cl 12.60, J 45.09;
gef. > 12.28, 12.46 > 45.39, 45.22.

Ein gleiches Destillat wurde aus dem durch Reduktion in Chloroform erhaltenen schwefelhaltigen Chlorhydrat gewonnen. Zu diesem Zwecke wurde es mit Lauge geschüttelt, wobei es sich in ein dickes gelbes Öl verwandelte. Dieses wurde mit Äther aufgenommen und mit Ätznatron getrocknet. Der Äther wurde abdestilliert, der Rückstand rektifiziert.

***o*-Chlor-dimethylanilin.**

5 g des Jodidchlorids wurden in 100 g etwa 20 prozentiger Salzsäure in einer Stöpselflasche aufgeschlämmt und mit Zinkstaub in kleinen Portionen unter Umschütteln versetzt, wobei durch Einwerfen von Eisstückchen und von außen gekühlt wurde. Die Substanz färbte sich zunächst rotbraun, aber nach genügendem Zusatz von Zinkstaub resultierte eine klare, ganz schwach gelb gefärbte Lösung. Von geringen Verunreinigungen filtriert, wurde diese im Scheidetrichter mit Kalilauge so lange versetzt, bis sich das ausgefallene Zinkhydroxyd gelöst hatte, und die ausgeschiedene freie Base mit Äther aufgenommen. Die Lösung wurde getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben 1.7 g eines Öles, das bei der Destillation 1.3 g vom Siedepunkt 206 bis 207° lieferte.

0.2262 g Substanz: 0.2076 g AgCl.

$C_8H_{10}NCl$ ber. Cl 22.79; gef. Cl 22.70.

Das von Th. Heidelberg¹ dargestellte *o*-Chlor-dimethylanilin hat den Siedepunkt 206 bis 207°, während die *m*-Verbindung bei 231 bis 233°², die *p*-Verbindung bei 230 bis 231°¹ siedet.

¹ B. 20, 149 (1887).

² H. vom Baur und W. Staedel, B. 16, 32 (1883).

Über die Einwirkung von Propanal-2-methyl-2-brom auf Natriummalonester

Von

Adolf Franke und Gerald Groeger

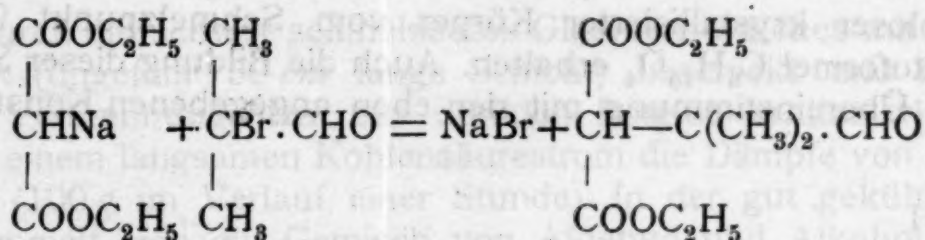
Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Februar 1922)

Im trimolekularen Propanal-2-methyl-2-brom ist das Bromatom außerordentlich fest gebunden, so daß es in allen bisher untersuchten Fällen nicht zur Reaktion gebracht werden konnte.¹ Auch beim längeren Erhitzen mit Natriummalonester in alkoholischer Lösung trat keine Umsetzung ein. Wir konnten den polymeren Bromaldehyd unverändert zurückgewinnen.

Das Bromatom im monomeren Propanal-2-methyl-2-brom hingegen zeichnet sich durch besondere Reaktionsfähigkeit aus, wie der eine von uns schon früher zeigen konnte.¹

Wir erwarteten daher, daß bei der Einwirkung auf Natriummalonester analog der Reaktion mit Halogenalkylen ein substituierter Malonester entstehen werde.

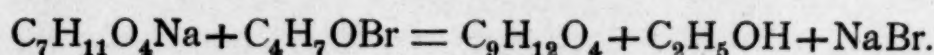


Tatsächlich trat beim Zugießen des Bromaldehyds zu einer alkoholischen Lösung von Natriummalonester sofort Reaktion unter spontaner Erwärmung und Abscheidung von Bromnatrium ein. Die Untersuchung des Reaktionsproduktes, einer schön krystallisierten,

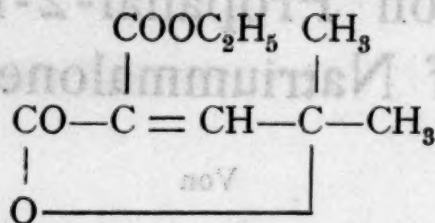
¹ Monatshefte für Chemie, XXI, 205, 210, 1122.

farblosen Substanz, ergab aber, daß die Reaktion in ganz anderem Sinne verlaufen sei.

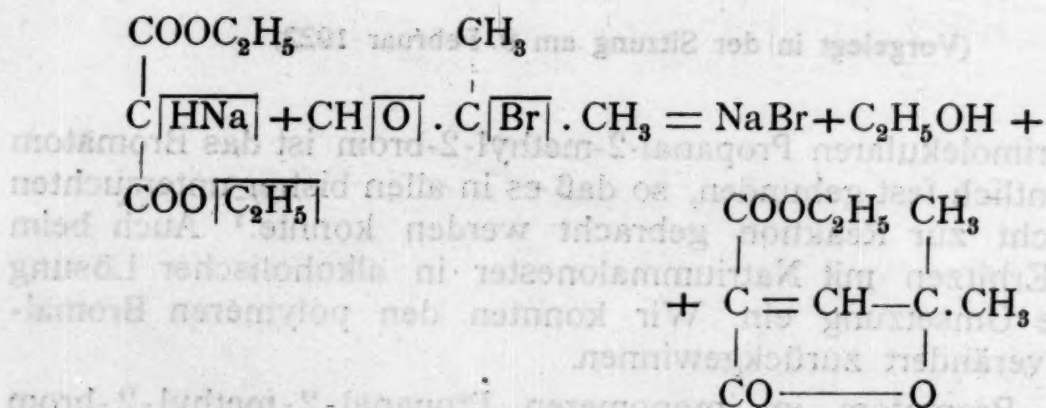
Wir konnten zunächst feststellen, daß dem Körper die Bruttoformel $C_9H_{12}O_4$ zukomme, daß also nicht nur 1 Mol Bromnatrium, sondern auch 1 Mol Alkohol abgespalten worden sei.



Die weitere Untersuchung ergab, daß der Äthylester der Penten-2-olid-1,4-Methyl-4-Methylsäure-2 vorliege.

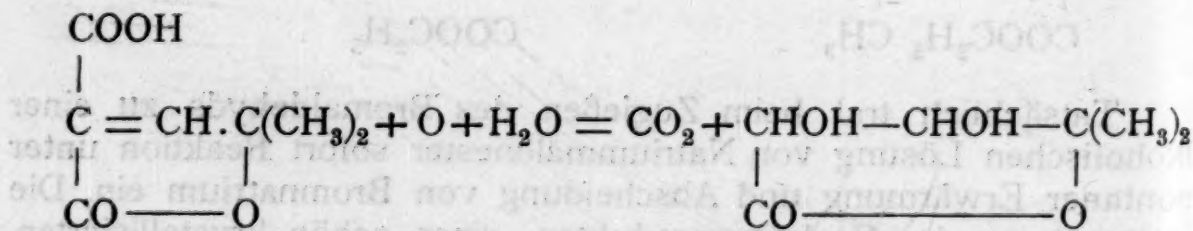


Er ist aus dem Natriummalonester und dem Bromaldehyd nach folgender Reaktionsgleichung entstanden:



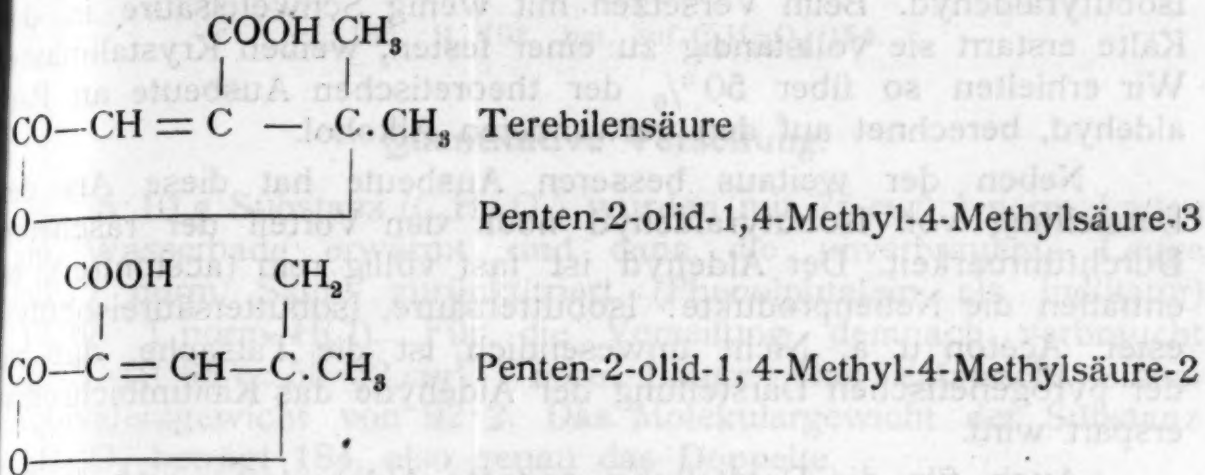
Bei der Verseifung entsteht eine Laktonsäure $C_7H_8O_4$, was durch die Elementaranalyse und durch das Verhalten bei der Titration festgestellt werden konnte.

Bei der Oxydation mit Permanganat in neutraler Lösung — es trat auch bei tiefen Temperaturen sofort Entfärbung ein — wurde ein farbloser krystallisierter Körper vom Schmelzpunkt 97° und der Bruttoformel $C_6H_{10}O_4$ erhalten. Auch die Bildung dieser Substanz steht in Übereinstimmung mit der eben angegebenen Konstitutionsformel.



Es liegt das Lakton der Pentantriol-2,3,4-säure-Methyl-4 (γ -Dimethylethrythronsäure) vor.

In der Literatur findet sich unter dem Namen Terebilensäure eine Säure beschrieben, welche mit der von uns erhaltenen Säure $C_7H_8O_4$ isomer und bezüglich der Struktur sehr ähnlich ist.



Die Terebilensäure lagert Brom in der Kälte nicht an. Dasselbe konnten wir bei unserer Säure beobachten.¹

Experimenteller Teil.

Darstellung des Propanal-2-Methyl.

Die bisher übliche Darstellung der Fettaldehyde-Oxydation des Alkohols mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure — liefert durchwegs keine befriedigenden Ausbeuten.

So erhält man bei der Oxydation des Isobutylalkohols im günstigsten Falle 35 % der Ausbeute an Aldehyd, bei der Oxydation des Amylalkohols nur 15 bis 20 %.

Die schlechte Ausbeute an Aldehyd, aber auch der hohe Preis des Bichromates veranlaßten uns, nach einer besseren Darstellungsmethode Umschau zu halten und wir fanden, fußend auf den Beobachtungen von Ipatiew², eine solche, welche der bisher üblichen in jeder Hinsicht überlegen ist.

Durch ein schwer schmelzbares Glasrohr, welches mit Messingspänen³ (ungefähr 50 cm lange Schicht) beschickt und in einem kurzen Verbrennungsofen zur dunklen Rotglut erhitzt wird, leitet man in einem langsamen Kohlensäurestrom die Dämpfe von Isobutylalkohol (100 g im Verlauf einer Stunde). In der gut gekühlten Vorlage sammelt sich ein Gemisch von Aldehyd und Alkohol an, aus welchem man durch Destillation leicht den Aldehyd abtrennen kann (60 bis 68°). Die höher siedenden Anteile bestehen aus mehr oder

¹ Fittig, Roser, B. 15, 297; A. 220, 261; A. 226, 370.

² B. 35, 1947.

³ Die Späne wurden vorher durch Waschen mit Äther sorgfältig gereinigt.

weniger aldehydhaltigem *i*-Butylalkohol und können sogleich wieder zur Aldehyddarstellung verwendet werden.

Die Fraktion 60 bis 68° ist fast ganz reiner, acetonfreier Isobutyraldehyd. Beim Versetzen mit wenig Schwefelsäure in der Kälte erstarrt sie vollständig zu einer festen, weißen Krystallmasse. Wir erhielten so über 50% der theoretischen Ausbeute an Paraldehyd, berechnet auf den verwendeten Alkohol.

Neben der weitaus besseren Ausbeute hat diese Art der Darstellung von Isobutyraldehyd noch den Vorteil der rascheren Durchführbarkeit. Der Aldehyd ist fast völlig rein (acetonfrei), es entfallen die Nebenprodukte: Isobuttersäure, Isobuttersäureisobutylester, Aceton u. a. Nicht unwesentlich ist die Tatsache, daß bei der pyrogenetischen Darstellung der Aldehyde das Kaliumbichromat erspart wird.

Auch für die Darstellung anderer Aldehyde eignet sich das Verfahren. Diesbezügliche Versuche, über welche in Kürze berichtet werden soll, sind im Gange.

Propanal-2-methyl-2-brom und Natriummalonester.

Frisch entpolymerisierter Bromisobutyraldehyd¹, 45 g, wurden zu einer absolut alkoholischen Lösung von Natriummalonester (1 Mol) in kleinen Portionen zugesetzt, wobei unter spontaner Erwärmung reichlich Abscheidung von Bromnatrium eintrat. Nach Stehen über Nacht wurde noch eine Stunde lang am Wasserbad unter Rückfluß gekocht und nach dem Erkalten Wasser zugefügt. Es bildeten sich zwei Schichten, die untere ein dickliches Öl, die obere eine wässrig-alkoholische Bromnatriumlösung. Letztere wurde mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit dem schweren, gelben Öl vereinigt. Nun wurde Kohlensäure eingeleitet, nochmals mit wenig Wasser die organischen Salze möglichst entfernt und endlich nach Vertreiben des Äthers im Vakuum destilliert. Es ging zuerst unveränderter Malonester und dann von 177 bis 178° (25 mm Druck) ein farbloses Öl über (24 g). Im Kolben blieb nur wenig zurück.

Das bei 177 bis 178° übergegangene Öl erstarrte alsbald zu schönen, glasklaren Krystallen, welche in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich waren. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzin (Siedepunkt 70 bis 80°) zeigte die Substanz den Schmelzpunkt 68°.

I. 0.1699 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0.3639 g CO₂ und 0.0969 g H₂O.

II. 0.3042 g Substanz, 0.6523 g CO₂ und 0.1813 g H₂O. In 100 Teilen:

I. C 58.42, H 6.38; II. C 58.48, H 6.67;

ber. auf C₉H₁₂O₄ C 58.69, H 6.57.

¹ Bezüglich der Darstellung: Franke, Monatshefte für Chemie, XXI, 205, 210.

Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn¹ gaben I. 0.0353 g im Naphtalindampf (bei 14 mm) vergast eine Druckerhöhung von 200 mm, II. 0.0350 g eine Druckerhöhung von 191 mm.

Daraus ergibt sich (Konstante für Naphtalin 1050)² das Molekulargewicht:

I. 185, II. 192, ber. auf $C_9H_{12}O_4$ 184.

Quantitative Verseifung.

5.10 g Substanz ($C_9H_{12}O_4$) wurden mit 75 cm³ 1 norm. Lauge am Wasserbade erwärmt und dann die unverbrauchte Lauge mit 1 norm. Säure zurücktitriert (Phenolphthalein als Indikator) (19.68 1 norm. HCl). Für die Verseifung demnach verbraucht $75.0 - 19.68 = 55.32$ cm³ 1 norm. Lauge. Das entspricht einem Äquivalentgewicht von 92.2. Das Molekulargewicht der Substanz $C_9H_{12}O_4$ beträgt 184, also genau das Doppelte.

Um die bei der Verseifung entstandene Säure zu erhalten, wurde in 4 Partien je 14 cm³ 1 norm. HCl zugesetzt und im Schacherlapparat ausgeäthert. So wurde die Säure in 4 Fraktionen erhalten; die zuletzt ausgeätherte Fraktion hinterließ eine farblose, krystallinische Säure. Sie zeigte den Schmelzpunkt 127° und zersetzte sich nicht (keine CO₂-Abspaltung) beim längeren Erhitzen auf 180°.

0.2955 g Säure verbrauchen 18.8 cm³ zehntelnorm. Lauge, woraus sich das Äquivalentgewicht zu 157 ergibt (berechnet für $C_7H_8O_4 = 156$).

Nach Erwärmen mit überschüssiger 1 norm. Lauge traten beim Zurücktitrieren mit Salzsäure (Phenolphthalein als Indikator) die für Laktonsäuren typischen Erscheinungen — Entfärbung und nach einiger Zeit wieder Rotfärbung — auf.

Bei der Verbrennung gaben 0.1060 g Substanz 0.2095 g CO₂ und 0.0488 g H₂O.

C 53.90 %, H 5.15 %; ber. für $C_7H_8O_4$ C 53.84, H 5.12.

Oxydation.

Sowohl der Ester $C_9H_{12}O_4$ als auch die freie Säure $C_7H_8O_4$ entfärben neutrale Permanganatlösung sofort.

3 g Ester wurden in ungefähr 200 cm³ Wasser gelöst und unter Eiskühlung und Rührung 1.8 g Permanganat (d. i. die einem Atom O entsprechende Menge) gelöst in 150 cm³ Wasser zugesetzt. Es trat sofort Entfärbung und Abscheidung von Braunstein ein, obwohl die Temperatur nahe bei 0° gehalten wurde. Als dann noch 50 cm³ 1 % KMoO₄-Lösung zugesetzt wurden, blieb die Rosafärbung lange sichtbar.

¹ Monatshefte für Chemie, 1899, 909.

² Die Konstante wurde mit reinem Nitrobenzol und mit Benzoesäureäthylester bestimmt und zu 1050 gefunden.

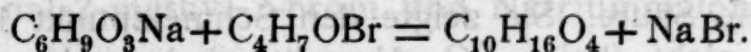
Nun wurde die neutral reagierende Flüssigkeit im Schacherl-apparat ausgeäthert ohne vom Braunstein filtriert zu werden und so eine weiße, krystallinische Substanz gewonnen (1 g). Dieselbe reagierte neutral, war in Wasser löslich und zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Benzin den Schmelzpunkt 97.

0.0973 g Substanz gaben 0.1768 g CO₂ und 0.0605 g H₂O.

C 49.55, H 6.95; ber. für C₆H₁₀O₄ C 49.3, H 6.9.

Propanal-2-methyl-2-brom und Natriumacetessigester.

Beim Zusammenbringen der beiden Substanzen in alkoholischer Lösung schied sich reichlich Bromnatrium ab. Wir konnten durch Vakuumdestillation eine Fraktion 135 bis 140° abscheiden, welche nach der Analyse und der Molekulargewichtsbestimmung einen Körper von der Bruttoformel C₁₀H₁₆O₄ enthält, der demnach aus einem Molekül Bromaldehyd und einem Molekül Natriumacetessigester durch Abspaltung von Bromnatrium entstanden ist.



Über den Mechanismus der Reaktion, sowie über die Konstitution des Reaktionsproduktes C₁₀H₁₆O₄ können wir bis nun nichts Bestimmtes aussagen.

Zur
beim

Aus

Kalium
Tempe
sehr g
vorläuf
die Un
glaube

ortho-
in Bet



Naphta
Umsta
macht
Einflu

Sitzu

Zur Kenntnis der aus dem 1,5-Dioxynaphtalin beim Erhitzen mit Kaliumbicarbonat unter Druck entstehenden Dicarbonsäure

Von

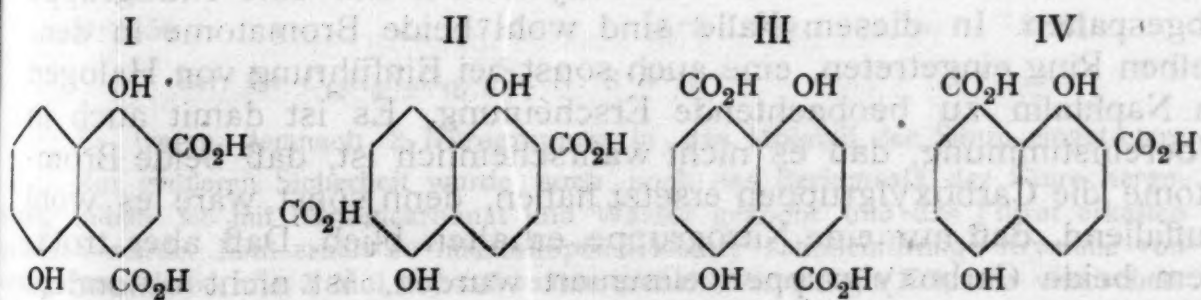
Franz Hemmelmayr d. Ä.

Aus dem Chemischen Laboratorium der Landesoberrealschule in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Februar 1922)

Gelegentlich von Untersuchungen¹ über die Einwirkung von Kaliumbicarbonat auf verschiedene Dioxynaphtaline bei höherer Temperatur und Druck erhielt ich aus dem 1,5-Dioxynaphtalin in sehr guter Ausbeute eine Dicarbonsäure, über deren Konstitution vorläufig keine näheren Angaben gemacht wurden. Ich habe nun die Untersuchung dieser Säure so weit fortgeführt, daß, wie ich glaube, die Aufstellung einer Konstitutionsformel möglich erscheint.

Da die Hydroxylgruppe neu eintretende Substituenten in die ortho- oder para-Stellung weist, kommen nur folgende 4 Formeln in Betracht:



Bei der Annahme von Formel I mußte die eine Hälfte des Naphtalinmoleküls beide Carboxylgruppen aufnehmen. Schon der Umstand, daß beide Hydroxylgruppen die α -Stellung einnehmen, macht es nicht besonders wahrscheinlich, daß sie verschiedenen Einfluß auf den Eintritt der Carboxylgruppe ausüben; allerdings

¹ Monatshefte für Chemie, 38, 84 (1917).

könnte der Eintritt eines Carboxyls in dem Sinne wirken, daß dadurch der Eintritt eines zweiten in denselben Ring erleichtert würde. Gegen die Annahme, daß beide Carboxylgruppen im selben Ring stehen, spricht aber der Umstand, daß das 1,6-Dioxynaphtalin,¹ dessen eine Hälfte mit dem 1,5-Dioxynaphtalin vollkommen identisch ist, bei der Anwendung der gleichen Methode zur Einführung der Carboxylgruppe keine Dicarbonsäure, sondern nur eine Monocarbonsäure ergeben hat. Formel IV hat ebenfalls nicht sehr viel Wahrscheinlichkeit für sich, denn auch hier wäre es auffallend, daß das α -Hydroxyl des einen Ringes anders orientierend auf die Carboxylgruppe wirken sollte als das andere. Es bleibt also nur die Auswahl zwischen Formel II und III. Da bei der Einwirkung von Kohlendioxyd auf die beiden Naphtole das Carboxyl jedesmal in die ortho-Stellung zum Hydroxyl tritt, ist die Formel II von vornherein die wahrscheinlichere.

Zur leichteren Entscheidung der Frage wurde nun noch die Einwirkung von Salpetersäure auf die Dicarbonsäure studiert.

Naphtalin liefert bei der Nitrierung unter gewöhnlichen Verhältnissen α -Nitronaphtalin und bei stärkerer Einwirkung des Nitrierungsgemisches treten 2 Nitrogruppen in α -Stellen ein.

Bei der Nitrierung der 1,5-Dioxynaphtalindicarbonsäure wurde nun eine Dinitroverbindung erhalten. Die Leichtigkeit, mit der sich 2 Nitrogruppen in das Molekül einführen ließen, ohne daß dabei die Carboxylgruppen eliminiert wurden, spricht nun ebenfalls für Formel II, denn hier vereinigt sich der Einfluß der in die meta-Stellen dirigierenden Carboxylgruppen mit der ohnehin vorhandenen Neigung der Nitrogruppen in die noch freien α -Stellungen einzutreten.

Würde der Säure die Formel III zukommen, so wäre mit großer Wahrscheinlichkeit damit zu rechnen, daß die Nitrierung unter Verdrängung der Carboxylgruppe stattfände.

Merkwürdig ist das Verhalten der Dinitrosäure gegen Brom. Hierbei werden wohl beide Carboxyle, aber nur eine Nitrogruppe abgespalten. In diesem Falle sind wohl beide Bromatome in denselben Ring eingetreten, eine auch sonst bei Einführung von Halogen in Naphtalin zu beobachtende Erscheinung. Es ist damit auch in Übereinstimmung, daß es nicht wahrscheinlich ist, daß beide Bromatome die Carboxylgruppen ersetzt haben, denn sonst wäre es wohl auffallend, daß nur eine Nitrogruppe erhalten blieb. Daß aber trotzdem beide Carboxylgruppen eliminiert wurden, ist nicht besonders merkwürdig, denn die Festigkeit, mit der diese in der Dinitrosäure sitzen, ist keine allzu große; beim Kochen mit Wasser wird in einer Stunde schon eine erhebliche Menge der Säure zersetzt. Kochen mit Essigsäureanhydrid führt vollkommene Zersetzung herbei; man erhält das Diacetylprodukt des Dinitro-1,5-dioxynaphtalins. Die nicht nitrierte Dicarbonsäure des 1,5-Dioxynaphtalins zeigt in

¹ Monatshefte für Chemie, 38, 87 (1917).

dieser
zur Ab
Z
wendun
zwar a
Mengen
Haupts
bisher
ob die
Einfluß

5.
säure un
gelassen.
Ausschei
filtrierte L
aus, die
in heißen
schwache
ziemlich
dioxydent
Nadelchen
schließlich
es nötig,
demnach
filtriert u
250 cm³
Abdestilli
analysiert
Resultate

a 0.
b 0.
c 0.

Es
Zu
stellt, in
gelassen
orangerot

0.2054 g
0.1733

Ge
be

1
brennliche
Kupferoxy

dieser Hinsicht gleiches Verhalten, auch hier führt die Acetylierung zur Abspaltung der Carboxylgruppen.

Zum Schlusse möge noch erwähnt werden, daß bei Verwendung von verdünnter Salpetersäure ($d = 1.4$) zur Nitrierung zwar auch bei Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen geringe Mengen der Dinitrosäure erhalten werden können, daß in der Hauptsache aber stickstoffhaltigere Produkte entstehen, deren Natur bisher nicht aufgeklärt werden konnte. Es schien hierbei auch, als ob die Verwendung von Eisessig zum Umkrystallisieren einen Einfluß auf die Zusammensetzung des Endproduktes hätte.

Experimenteller Teil.

Nitrierung der 1,5-Dioxynaphtalindicarbonsäure.

5 g Säure wurden in eine kalte Mischung von je 20 cm³ stärkster Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure eingetragen und 24 Stunden damit stehen gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde in kaltes Wasser gegossen, die rotbraune Ausscheidung abfiltriert und getrocknet, hierauf in Alkohol heiß gelöst und die filtrierte Lösung mit heißem Wasser versetzt. Es schieden sich schöne gelbe Krystalle aus, die unter dem Mikroskope schmale Prismen erkennen ließen. Die Substanz ist in heißem Wasser sehr schwer mit dunkelorange Farbe löslich, wobei gleichzeitig schwache Gasentwicklung bemerkbar ist; Alkohol löst sie auch in der Kälte ziemlich leicht. Sodalösung nimmt die Verbindung mit blutroter Farbe unter Kohlendioxydentwicklung auf, Säuren fällen sie aus dieser Lösung in Form winziger gelber Nadelchen. Beim Erhitzen färbt sich die Substanz allmählich dunkel und verkohlt schließlich, ohne vorher zu schmelzen. Dieser Mangel eines Schmelzpunktes machte es nötig, sich auf anderem Wege Kriterien für die Reinheit zu verschaffen. Es wurde demnach zunächst eine geringe Menge (1 g) mit 50 cm³ Eisessig längere Zeit gekocht, filtriert und der Rückstand (a) analysiert; bei einem zweiten Versuche wurde mit 250 cm³ Eisessig gekocht, die Lösung filtriert und die aus dem Filtrate nach Abdestillieren eines Teiles des Lösungsmittels sich ausscheidenden Krystalle (b) analysiert und schließlich ein Teil aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert (c). Die Resultate der 3 Analysen waren:

a	0.4675 g Substanz	gaben	32.6 cm ³ N,	9.5°, 740 mm;	gef.: N 8.11
b	0.3383	"	24.4	13 730	" 8.2
c	0.2350	"	17.5	15.5 734	" 8.35

Ber. für C₁₂H₆N₂O₁₀ gibt N: 8.30%.

Es waren demnach 2 Nitrogruppen in das Molekül der Säure eingetreten.

Zur größeren Sicherheit wurde auch noch das Bariumsalz der Säure hergestellt, indem sie mit Bariumcarbonat und Wasser gekocht und das Filtrat erkalten gelassen wurde. Man erhält so mikroskopisch kleine, schollenförmige Krystalle von orangefarbener Farbe, die 5 Mol Krystallwasser enthalten und beim Erhitzen verzischen.

0.2054 g bei 115° getrocknet gaben 0.0321 g H₂O.

0.1733 " 115 " " 0.0860 BaSO₄.

Gef.: H₂O 15.6, Ba 29.2;

ber. für C₁₂H₄N₂O₁₀Ba + 5H₂O: H₂O 16.0, C₁₂H₄N₂O₁₀Ba Ba 29.0.

1 Da die Substanz nicht schmilzt und beim Erhitzen einen sehr schwer verbrennlichen, kohligen Rückstand hinterläßt, muß sie sehr fein zerrieben und innig mit Kupferoxyd gemischt werden; trotzdem findet man leicht etwas Stickstoff zu wenig.

Gelegentlich einer anderen Darstellung wurde das Bariumsalz auch in Form dunkelbordeauxroter Krystalle erhalten; ein anderes, ebenfalls dunkelrotbraunes Bariumsalz mit niedrigerem Wassergehalt erhält man aus der Lösung des Ammoniumsalzes durch Fällern mit Bariumchlorid;

0.1415 g bei 180° getrocknet gaben 0.0119 g H₂O; gef.: H₂O 8.4.

0.1319 „ 180 „ „ 0.0652 BaSO₄; gef.: Ba 29.1.

Ber. für C₁₂H₄N₂O₁₀Ba + 2½ H₂O: H₂O 8.7.

Verhalten der Dinitro-1,5-Dioxynaphtalindicarbonsäure beim Kochen mit Wasser.

0.93 g Säure gaben bei einstündigem Kochen mit 50 cm³ Wasser 0.051 g CO₂, also 5.9% ab, gegen 26% der theoretisch berechneten Menge, so daß unter der Voraussetzung, daß beide Carboxylgruppen gleichmäßig abgespalten werden, 22.5% der Säure zersetzt worden waren; eine größere Menge ist dabei nicht in Lösung gegangen.

Einwirkung

von Brom auf die Dinitro-1,5-Dioxynaphtalindicarbonsäure.

2 g Säure wurden in Alkohol heiß gelöst und die Lösung nach dem Erkalten (keine Ausscheidung) mit 1 cm³ Brom tropfenweise versetzt, was stürmische Gasentwicklung hervorrief. Die Lösung hinterließ nach dem Verdunsten rotbraune Krusten, die mit Sodalösung digeriert wurden. Der nach Abfiltrieren der Sodalösung bleibende Rückstand wurde mit Wasser gründlich gewaschen, hierauf in Eisessig heiß gelöst und die Lösung mit Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure gefällt; letztere Operation wurde mehrmals wiederholt. Die Substanz, die in organischen Lösungsmitteln besonders in der Hitze ziemlich leicht löslich ist, konnte bisher nicht krystallisiert erhalten werden. Alkalien färben sich in Berührung damit gelbrot und lösen in der Hitze mit rötlichbrauner Farbe; aus diesen Lösungen fällt Salzsäure dunkle Flocken aus.

4.716 mg Substanz gaben 5.485 mg CO₂, 0.705 mg H₂O.

4.532 mg „ „ 0.1612 cm³ N, 24°, 728 mm.

0.2303 g „ „ 0.2395 g Ag Br.

Gef.: C 31.7, H 1.7, N 3.8, Br 44.3;

Ber. für C₁₀H₅NO₄Br₂: C 33.1, H 1.4, N 3.8, Br 44.1.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Dinitro-1,5-dioxynaphtalindicarbonsäure.

2 g der Säure wurden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat 3 Stunden gekocht, nach dem Erkalten Wasser zugesetzt, einige Zeit stehen gelassen und dann filtriert. Der Rückstand stellte eine dunkelschokoladebraune Masse vor, die in Wasser und Alkohol selbst in der Wärme schwer löslich ist, kalte Sodalösung gelb färbt und sich darin in der Hitze mit roter Farbe löst. Heißer Eisessig löst ziemlich leicht und aus dieser Lösung erhält man nach Zugabe von heißem Wasser und Abkühlen Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 205° liegt.

4.716 mg Substanz gaben 8.590 mg CO₂, 1.360 mg H₂O.

5.114 „ „ 0.387 cm³ N, 18°, 730 mm.

Gef.: C 49.7, H 3.2, N 8.1;

ber. für C₁₄H₁₀N₂O₈: C 50.3, H 3.0, N 8.4.

Es hatte demnach eine Abspaltung der Carboxylgruppe bei gleichzeitiger Acetylierung der Hydroxylgruppen stattgefunden.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf 1,5-Dioxynaphtalindicarbonsäure.

2 g Säure wurden wie vorhin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gekocht, der Rückstand zunächst mit Wasser, dann mit Sodalösung stehen gelassen, das ungelöst gebliebene abfiltriert und nach dem Trocknen in heißem Alkohol gelöst. Die alkoholische Lösung lieferte nach dem Erkalten eine geringe Menge Krystalle vom Schmelzpunkt 158° . Aus dem Filtrat von diesen Krystallen erhält man durch Zusatz von Wasser eine reichliche Ausscheidung gelblicher Blätter, die nach dem Umkrystallisieren aus ziemlich stark verdünnter Essigsäure, besonders nach Zusatz von etwas Tierkohle vollkommen farblos erscheinen. Der Schmelzpunkt dieser Substanz ist 158 bis 159° , sie ist also mit der oben genannten identisch. Sie ist in kalten kohlensauen und kaustischen Alkalien unlöslich, löst sich aber in der Hitze darin unter Dunkelfärbung allmählich ziemlich reichlich.

0.3045 g Substanz (105° getrocknet) gaben 0.7631 g CO_2 , 0.1359 g H_2O .

Gef.: C 68.4, H 5.0; ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4$: C 68.8, H 5.0.

Es hatte demnach Acetylierung der Hydroxylgruppen unter gleichzeitiger Abspaltung der Carboxylgruppen stattgefunden.

Für die Durchführung der in dieser Arbeit vorkommenden Mikroelementaranalysen bin ich den Herren Dr. Rollet und Dr. Wintersteiner zu großem Dank verpflichtet.

Zur

Die bei

von
Disso
elekt
so s
nicht
von U
und C
und
Ag in
das
schei
Amm
von
der A

Zur Elektrochemie nichtwässriger Lösungen

I. Mitteilung

Die Methode der Stromdichte-Spannungsmessung bei der Elektrolyse von Metallsalzen in Pyridin

Von

Robert Müller

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Februar 1922)

1. Einleitung.

So eingehend auch das Verhalten der nichtwässrigen Lösungen von Elektrolyten in bezug auf Leitfähigkeit, Molekulargewicht, Dissoziation sowie der Zusammenhänge dieser Größen mit der Dielektrizitätskonstante, besonders von P. Walden untersucht wurde, so spärlich sind die Arbeiten, welche sich mit der Elektrolyse der nichtwässrigen Lösungen beschäftigen. Es liegen wohl eine Anzahl von Untersuchungen qualitativer Natur vor, so berichtet Laszynski¹ und Gorski² über die Elektrolyse von Alkalisalzen gelöst in Aceton und Pyridin, Kahlenberg³ elektrolysierte die Salze des Li, Pb, Sb, Ag in Pyridin, Anilin, Benzonitril, Chinolin und Aceton und findet das Faraday'sche Gesetz bestätigt. Moissan⁴ versuchte die Abscheidung des Ammoniums aus Ammoniumsalzen gelöst in flüssigem Ammoniak, ohne Erfolg, Steele⁵ berichtet über die Elektrolyse von KJ in flüssigem SO₂, Levi und Voghera⁶ untersuchten Salze der Alkalimetalle in Aceton und Pyridin, Speransky und Goldberg⁷

¹ Zeitschr. für Elektrochem., 2, 1895, 55.

² Zeitschr. für Elektrochem., 4, 1897, 292.

³ Journ. Phys. Chem., 4, 394, 1900.

⁴ Compt. rend., 133, 713, 1901.

⁵ Chem. News., 96, 224, 1907.

⁶ Gazz. Chim. Ital., 35, 277, 1905.

⁷ Journ. d. russ. phys. chem. Ges., 32, 797.

finden für Silbersalze in Pyridin ebenfalls das Faraday'sche Gesetz bestätigt. Röhler¹ hat Cu, Zn, Sn aus Lösungen in Formamid abgeschieden, A. Siemens² hat eine ganze Reihe von Salzen wasserzersetzer Metalle in Aceton der Elektrolyse unterworfen und bei höheren Badspannungen metallische Abscheidungen von Li, Na, K und Ca erhalten. Erdalkalisalze wurden von Hevesy³, Aluminiumbromid in Äthylbromid gelöst von Plotnikov⁴ untersucht. Sogar die Abscheidung von Uran⁵ und Radium⁶ wurde, allerdings ohne Erfolg, aus Lösungen in Pyridin versucht.

Quantitativ Versuche über Zersetzungsspannung und Elektrodenpotential während der Elektrolyse wurden nur von Carrara⁷, der die Zersetzungsspannung von Natriumalkoholat in Äthylalkohol ermittelt hat und hauptsächlich von E. H. Patten und R. Mott⁸ angestellt, letztere haben die Elektrolyse von Lithiumsalzen in verschiedenen Alkoholen⁹, Aceton und Pyridin¹⁰, von Zinkchlorid in Aceton und Aluminiumbromid in Äthylbromid¹¹ durch Messung der Zersetzungsspannung, Stromdichte und Elektrodenpotentiale quantitativ verfolgt.

Ich habe es mir zur Aufgabe gestellt, in einer Reihe von Untersuchungen die Abscheidungsverhältnisse von Metallen, insbesondere wasserzersetzer Metallen in nichtwässrigen Lösungen, und zwar zunächst in Pyridin bezüglich Stromdichte und Elektrodenpotentialen quantitativ zu verfolgen.

2. Die Elektrolysierzelle.

Im Laufe meiner Untersuchungen habe ich festgestellt, daß die für wässrige Lösungen übliche Apparatur für nichtwässrige Lösungen meist nicht brauchbar ist. Dies liegt vor allem an dem großen Widerstand dieser Lösungen, welcher die Verwendung langer Heberrohre, wie sie als Verbindung zur Bezugselektrode verwendet wurden, verbietet. Auch ist es in den meisten Fällen schwierig, ein gut an die Elektrode anliegendes Heberrohr herzustellen. Nichtanliegen dieses Hebers stört zwar bei wässrigen Lösungen kaum, da bei deren guter Leitfähigkeit nur ein geringfügiger Spannungsabfall in die Bezugselektrode hineinverlegt wird,

¹ Zeitschr. für Elektrochem., 16, 419, 1910.

² Zeitschr. für anorg. Chem., 41, 249, 1904.

³ Zeitschr. für Elektrochem., 672, 1910.

⁴ Journ. russ. phys. chem. soc., 1902, 466. (Siehe auch Jahrb. für Elektrochem. II.)

⁵ Pierle, Journ. Phys. Chem., 23, 517, 19.

⁶ Coehn, Ber. d. Deutschen chem. Ges., 37, 811.

⁷ Gazz. chim. ital., 38, I, 698, 1908.

⁸ Journ. Phys. Chem., 8, 153, 1904.

⁹ Journ. Phys. Chem., 8, 483, 1904.

¹⁰ Journ. Phys. Chem., 12, 49, 1908.

¹¹ Journ. Phys. Chem., 12, 548, 1908.

bei den schlechtleitenden nichtwässerigen Lösungen kann der Fehler aber ganz bedeutend werden. Dieser Fehler war z. B. in den Arbeiten von Patten und Mott (l. c.) nicht vermieden, da im genannten Falle das Heberrohr der Normalelektrode nicht an die Elektrode angepreßt war, sondern frei in die Lösung zwischen Anode und Kathode eintauchte.

Es war notwendig, eine neue Form für das Elektrolysiergefäß zu finden, welches die vorerwähnten Mängel nicht besaß. Nach einer Reihe von Versuchen gelang dies auch. Es soll in dieser

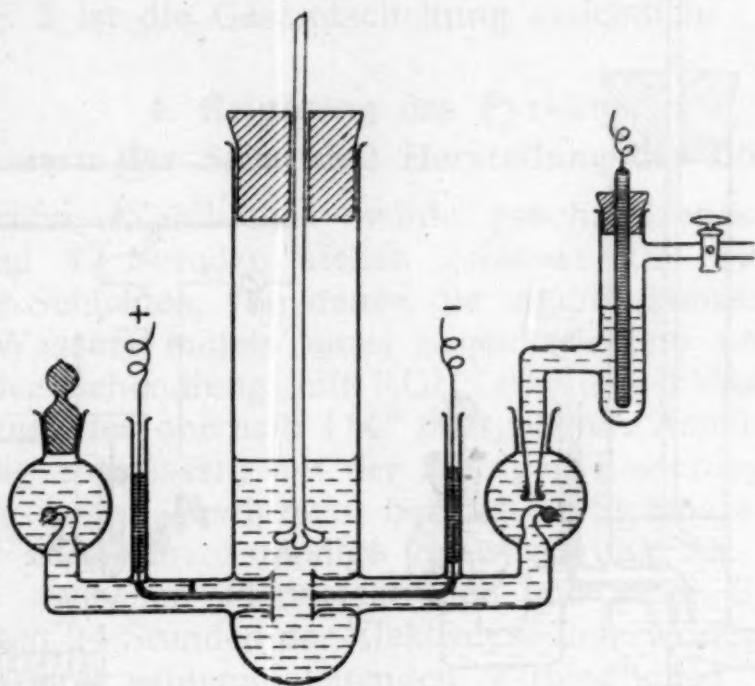


Fig. 1.

Mitteilung über die Zersetzungszelle, welche sich am brauchbarsten erwiesen hat, sowie über die Arbeitsweise berichtet werden.

Bei Verwendung von Platin als Elektrodenmaterial erwies sich die in Fig. 1 wiedergegebene Form als die Zweckmäßigste.

In eine starkwandige Proberöhre werden nahe dem unteren Ende zwei Glasröhrchen eingeschmolzen, auf welchen runde Platinbleche von bekannter Oberflächengröße angeschmolzen sind. Die Zuleitungen erfolgen durch verglaste Platindrähte. Die Elektrodenbleche sind mit einigen feinen Nadelstichen versehen, welche die Verbindung mit der Normalelektrode vermitteln. Die eingeschmolzenen Röhrchen, welche die Verbindungsheber zur Normalelektrode darstellen, tragen Kugeln, in welche das Heberende, durch Glaswolle verstopft, hineinragt.

Der Heber der Bezugselektrode wird einfach in die mit Elektrolyt gefüllte Kugel eingetaucht.

Für die Untersuchung der Abscheidung der Metalle auf Quecksilber wurde ein Gefäß gebaut, welches in Fig. 2 dargestellt

ist. Als Anode diente wieder ein Platinblech wie bei dem vorbeschriebenen Elektrolysiergefäß. Die Kathode bildete eine Quecksilberoberfläche, die ein Heberrohr, welches zur Normalelektrode führte, gerade berührte. Die Zuleitung erfolgte durch einen eingeschmolzenen Platindraht.

Das Rühren des Elektrolyten besorgte ein kleiner Elektromotor, der einen schiffsschraubenartig gestalteten Rührer aus Glas in Umdrehung versetzte. Der Rührer wurde einfach durch die

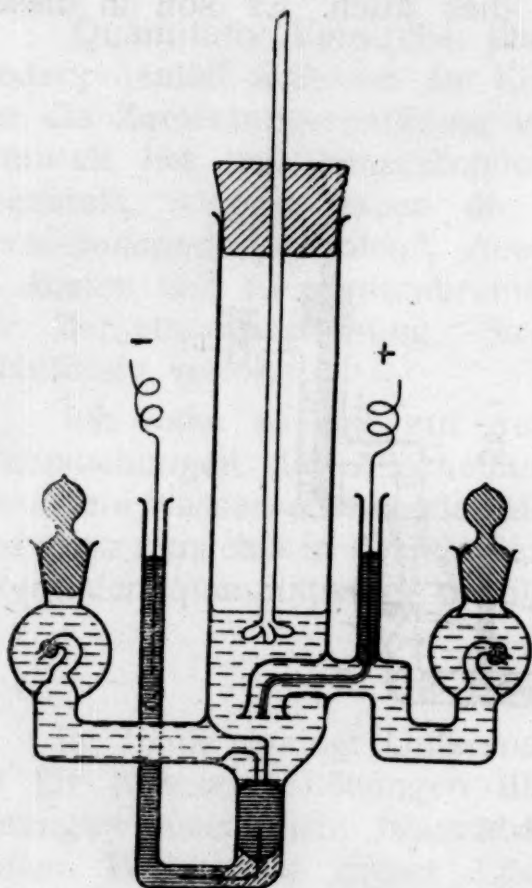


Fig. 2.

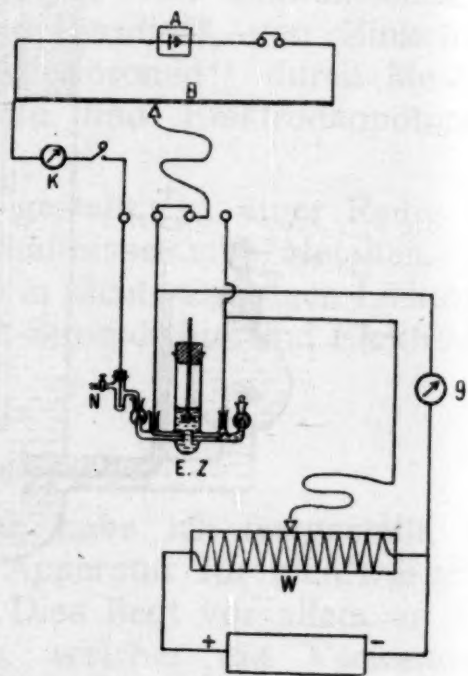


Fig. 3.

Bohrung des Korkes in die Elektrolysierzelle geführt. Zur Fernhaltung von Feuchtigkeit und Sauerstoff wurde trockener Wasserstoff eingeleitet, der durch die Bohrung des Korkes entweichen konnte.

Dieses Gefäß wurde durch Messungen an wässrigen Lösungen erprobt und die Ergebnisse in scharfer Übereinstimmung mit den bekannten Werten dieser Lösungen gefunden, so daß dieses Elektrolysiergefäß wegen seiner handlichen Form vielleicht auch für Arbeiten mit wässrigen Lösungen empfohlen werden darf.

Die Normalelektroden waren von der üblichen Form, nur etwas verkleinert.

3. Versuchsanordnung.

Als Stromquelle für den Elektrolysestrom dienten 14 Akkumulatoren, welche durch einen Widerstand W (Fig. 3) kurz geschlossen

waren, von welchem die jeweils benötigten Spannungen mittels Gleitkontakt abgezweigt wurden. Die Messung der Stromstärke erfolgte mit einem Deprez—d'Arsonval'schen Drehspulengalvanometer mit Spiegelablesung (G). Die an die Zelle angelegte Spannung sowie die Potentialdifferenz der Kette: Bezugselektrode (N)/Anode, beziehungsweise Kathode, wurde mittels der Poggendorff'schen Kompensationsmethode, ein Kapillarelektrometer als Nullinstrument, gemessen. Später wurde als Spannungsmesser ein Binanten-elektrometer nach Dolezalek mit Spiegelablesung verwendet, welches wegen der verschwindenden Stromentnahme viel verlässlichere Werte zu messen gestattet, da eine Polarisierung der Elektroden vermieden wird. In Fig. 3 ist die Gesamtschaltung ersichtlich.

4. Reinigung des Pyridins,

Entwässern der Salze und Herstellung der Lösungen.

In Pyridin »Kahlbaum« wurde geschmolzenes Ätzkali eingetragen und 12 Stunden stehen gelassen. Die Flüssigkeit teilt sich in zwei Schichten, von denen die untere (konzentrierte KOH-Lösung in Wasser) mittels eines Scheidetrichters entfernt wurde. Die nach der Behandlung mit KOH erhaltene Flüssigkeit wurde fraktioniert und der oberhalb 114° übergehende Anteil zur Kontrolle ob vollständig entwässert, mit der flüssigen Legierung von Kalium und Natrium unter Erwärmen behandelt. Sichtbare Wasserstoffentwicklung zeigt unvollständige Entwässerung an. Dann wurde das Pyridin zwischen Platinelektroden mit einer Spannung von 150 Volt durch 24 Stunden der Elektrolyse unterworfen¹, um Spuren von Wasser und anderen leitenden Verbindungen zu entfernen. Hierbei scheint sich spurenweise Piperidin zu bilden. Der Stromdurchgang ist sehr gering und betrug etwa 3×10^{-4} Amp./cm². Eine nochmalige Fraktion lieferte ein nahezu konstant siedendes Produkt mit einem Siedepunkt von 116 bis 117° , welches, im Dunkeln aufbewahrt, wasserhell blieb und so Anwendung fand. Es zeigte eine spezifische Leitfähigkeit von 29×10^{-7} rezipr. Ohm.

Die Salze wurden zur vollständigen Entwässerung in einer Hartglasröhre unter vermindertem Druck vorsichtig erhitzt und der entweichende Wasserdampf fortwährend durch trockene Luft verdrängt und abgesaugt. Das entwässerte Salz kam rasch in einen gut verschlossenen Kolben und nach der Wägung wurde die entsprechende Menge reines Pyridin zugefügt.

5. Versuche zur Herstellung von Bezugselektroden mit Pyridin als Lösungsmittel.

Zur Messung der Einzelpotentiale sind naturgemäß konstante Bezugselektroden unerlässlich. Die Verwendung der wässrigen

¹ Hevesy, Zeitschr. für Elektrochem.

Ostwald'schen Kalomelelektrode ist wegen dem fortwährenden Hineindiffundieren von Wasser in das Pyridin nicht am Platze. Es mußten deshalb Vergleichselektroden Verwendung finden, welche wasserfreies Pyridin als Lösungsmittel enthielten. Die Messung absoluter Potentiale, beziehungsweise die Messung gegen wässrige Bezugselektroden, bietet bekanntlich große, vorläufig überhaupt nicht zu überwindende Schwierigkeiten. Abegg und Neustedt¹ verwendeten als konstante Bezugselektrode das Halbelement: Ag/AgNO_3 0·1-norm. in Pyridin und beziehen alle ihre Messungen auf diese Elektrode. Gelegentlich wurde diese Silberelektrode gegen die wässrige Kalomelnormalelektrode gemessen. Den sich ergebenden Werten kann aber wegen der gänzlich unbekannten Potentialdifferenz an der Grenzfläche Pyridin/Wasser, kein absoluter Wert beigelegt werden.

Ich habe versucht, nach Art der wässrigen Normalelektroden, solche umkehrbare Elektroden auch für Nichtwässrige nach dem Schema:

Metall/schwer lösliches Metallsalz

leichtlösliches Leitsalz bestimmter Konzentration

herzustellen.

Es wurden folgende Zusammenstellungen geprüft:

Ag/AgCl 1-norm. LiCl,
 Pb/PbCl₂ 1-norm. LiCl,
 Hg/HgJ₂ 0·1-norm. NaJ,
 Hg/HgJ₂ 0·1-norm. NH₄J,
 Cd-amalg./CdJ₂ 0·1-norm. NH₄J.

Alle diese Halbelemente erwiesen sich wegen mangelnder Leitfähigkeit als unbrauchbar. Besser waren die folgenden Elektroden, welche gegen die Kalomelnormalelektrode gemessen und auf Wasserstoff = 0 bezogen, beistehende Werte zeigten:

Zn/ZnCl ₂ , gesättigt 1-norm. LiCl	}	—0·88 bis —0·737 Volt
Zn/ZnBr ₂ , gesättigt gesättigt mit NaBr	}	—0·98 » —0·94 »
Cd-amalg./LiCl 1-norm. mit CdCl ₂ ·3 Pyr., gesättigt + gleiches Vol. LiCl 1-norm.	}	—0·70 » —0·77 » —0·61 » —0·53 »
Cd-amalg./CdJ ₂ ·2 Pyr. (fest) NaJ 0·1-norm.	}	—0·65 » —0·73 »

Diese angeführten Halbelemente eigneten sich teilweise ganz gut als Bezugselektroden, allerdings änderte sich ihr Potential in längeren Zeiträumen in der angedeuteten Weise und mußten daher

¹ Zeitschr. für phys. Chem., 69, 486; Zeitschr. für Elektrochem., 15, 264.

öfter frisch gefüllt werden. Von diesen Elektroden wurde für die folgenden Messungen ausschließlich die letztgenannte Cd-Elektrode verwendet. Bei den Messungen mit dieser Elektrode ergab sich, besonders bei Messung höherer Spannungen, daß dieselbe wohl als Lösungs-, nicht aber als Abscheidungselektrode verwendbar, also nicht vollständig umkehrbar ist. Die Ursache dürfte die geringe Geschwindigkeit der Nachlieferung der Cd-Ionen in dieser Lösung sein. Es wurde daher auf die von Abegg (l. c.) angegebene Elektrode: Ag/AgNO_3 0·1-norm. in Pyridin zurückgegriffen. Diese erwies sich bei zahlreichen Messungen gegen die Kalomelnormalelektrode, welche mit einem Dolezalek'schen Binantenelektrometer mit großer Schärfe durchgeführt werden konnten, als sehr konstant und gut reproduzierbar. Im folgenden ist eine der Meßreihen, welche sich über mehrere Tage erstreckt, wiedergegeben. Unsichere Dezimalstellen sind durch kleingedruckte Zahlen angedeutet.

Ag/AgNO_3 0·1-norm. in Pyr./Kalomelnorm.-El.	0·0000 Volt
frisch hergestellt	0·008 »
» »	0·0056 »
nach einem Tag	0·0000 »
nach einem weiteren Tag	0·003 »
» » » »	0·02 »
» » » »	0·017 »
im Mittel	0·007 Volt

Hierbei ist die Silberelektrode immer negativ gegen die Kalomelnormalelektrode.

Die Kalomelnormalelektrode auf Wasserstoff-0 bezogen, ist +286 Volt, somit hat die Silberelektrode, ebenfalls auf Wasserstoff bezogen, unter Vernachlässigung der Flüssigkeitspotentiale, den Wert +0·278 oder rund 0·280 Volt.

Verwendet man als Zwischenflüssigkeit eine konzentrierte Lösung von Ammoniumnitrat in Pyridin, so ergeben sich folgende Werte:

Ag/AgNO_3 0·1-norm. in Pyr./ NH_4NO_3 gesättigt in Pyr./Kalomelnorm.-El. .	+0·034
.....	+0·0226
.....	+0·028
im Mittel.....	+0·0282

Auf Wasserstoff = 0 bezogen erhält man +0·2578 oder rund +0·26 Volt.

Bei der Berechnung der Resultate wird im folgenden aber immer der Wert +0·280 Volt (ohne NH_4NO_3 -Lösung) zugrunde gelegt werden.

Es wurde auch der Einfluß von Wasser auf das Elektrodenpotential untersucht und als verhältnismäßig gering befunden. Es

ergab sich, daß bei Zusatz von Wasser das Potential des Silbers edler wurde, und zwar wie folgt:

Ag/AgNO ₃ in Pyr. wasserfrei	+0·280
mit 1 % H ₂ O	+0·32
mit 5 % H ₂ O	+0·46

Diese Silberelektrode hat ähnliche Nachteile wie die Cd-Elektrode, doch tritt die störende Polarisation vorwiegend dann ein, wenn die Silberelektrode als Lösungselektrode verwendet wird, also gerade im entgegengesetzten Falle wie bei der Cadmumelektrode, so daß sich die beiden Elektroden gegenseitig ergänzen, wenn die Cadmumelektrode zur Messung der Anoden, die Silberelektrode zur Messung der Kathodenpotentiale verwendet wurde.

Ich erlaube mir, Herrn Prof. Dr. Robert Kremann, in dessen Institut diese und die folgenden Arbeiten durchgeführt wurden, für sein außerordentliches Entgegenkommen sowie für viele wertvolle Ratschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Zur

Zers
der
sowmit v
wässohne
näml
NitraL. K
der
dasfolge
dem
28 V
durch

Zur Elektrochemie nichtwässriger Lösungen

II. Mitteilung

Zersetzungsspannung und Elektrodenpotentiale bei der Elektrolyse von Silbernitrat in Pyridin gelöst, sowie das Potential des Silbers in diesen Lösungen

Von

Robert Müller und Alois Duschek

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Februar 1922)

In der ersten Mitteilung wurde eine Anordnung beschrieben, mit welcher sich Zersetzungs- und Elektrodenspannungen in nichtwässrigen Lösungen verhältnismäßig leicht bestimmen lassen.

Wir wählten fürs erste ein Metall, welches voraussichtlich ohne Schwierigkeiten aus Pyridin elektrolytisch abscheidbar ist, nämlich das Silber, welches auch wegen der Leichtlöslichkeit seines Nitrats besonders geeignet erschien.

Über die Elektrolyse von Silbernitrat in Pyridin berichtet L. Kahlenberg¹ sowie Speransky und Goldberg,² welche bei der elektrolytischen Abscheidung des Silbers aus Pyridinlösungen das Faraday'sche Gesetz bestätigt fanden.

Bei der Untersuchung der nichtwässrigen Lösungen wurde folgendermaßen verfahren: Nach Einstellen des Gleitkontaktes auf dem Widerstand, von welchem beliebige Spannungen zwischen 0 und 28 Volt abgezweigt werden konnten, wurde die angelegte Spannung durch Kompensation gemessen, und zwar wurde an den beiden

¹ Journ. Phys. Chem., 4, 349, 1900.

² Journ. der russ. phys. chem. Ges., 32, 797.

Elektroden abgezweigt, so daß tatsächlich nur der Spannungsabfall in der Zelle selbst zur Messung kam.

3 Minuten nach Einschalten des Elektrolysierstromes wurde das Kathodenpotential durch Einführen der Silberelektrode in das Zwischengefäß, in entsprechender Weise das Anodenpotential mittels der in der ersten Mitteilung beschriebenen Cadmumelektrode gemessen.

Dann wurde der Galvanometeraussschlag abgelesen, hierauf der Elektrolysierstrom unterbrochen und die Nullstellung des Galvanometers bestimmt. Der Galvanometeraussschlag war meistens schon nach 30 Sekunden konstant. Unmittelbar nach Ausschalten des Stromes wurde das Absinken der Polarisationsspannung durch Messen auf der Brücke verfolgt, welche sich je nach der Art und Konzentration der Abscheidungsprodukte gewöhnlich auf einen mehr oder minder konstanten Betrag einstellte. Ebenso wurde des öfteren eine halbe Minute nach Stromunterbrechung die Potentiale der beiden Elektroden gegen die Bezugselektroden gemessen. Es ließen sich auf diese Art durch Vergleich mit den Potentialen bei Stromdurchgang über Art und Beständigkeit der Abscheidungsprodukte Anhaltspunkte gewinnen.

Die angelegte Spannung wurde immer schrittweise vergrößert und darauf geachtet, daß in der Nähe des vermutlichen Zersetzungspunktes die Intervalle nicht zu groß genommen wurden. Sie schwankten zwischen 0.1 und 0.4 Volt. Nach Erreichen höherer Spannungen wurden auch größere Sprünge gemacht.

Auf diese Weise wurden zu jeder Meßreihe 15 bis 30 Einzelmessungen gemacht, wobei also jedesmal angelegte Spannung, Stromstärke, Anoden- und Kathodenpotential und auch fallweise die Polarisationsspannung sowie anodische und kathodische Ruhepotentiale bestimmt wurden.

Ergebnisse der Messungen.

Die Untersuchung wurde von dem Gesichtspunkte begonnen, die Reversibilität des Silberpotentials in Pyridinlösungen festzustellen und so Anhaltspunkte für die bei diesen und anderen Messungen verwendeten Silberelektroden für deren Verlässlichkeit zu gewinnen.

Die Abscheidung des Silbers gelingt leicht. Bei niederen Stromdichten scheidet es sich als krystallinischer Überzug, bei höheren Stromdichten schwammig ab. Die Zersetzungspunkte ergaben sich für

AgNO_3 0.1-norm.	zu	2.15 Volt,
AgNO_3 1-norm.	zu	2.05 Volt,
AgNO_3 gesättigt ¹	zu	1.95 Volt,

¹ In 100 g Lösungsmittel lösen sich 46.4 g AgNO_3 bei 25°.

wie man aus der Stromspannungskurve (Fig. 1) entnehmen kann. Daraus, daß die Zersetzungsspannung von 1-norm. AgNO_3 in Wasser nur 1·4 Volt beträgt, ersieht man, daß die Ionenkonzentration für Silber — als auch für das Nitration in Pyridin — offenbar bedeutend geringer sein muß als in gleich konzentrierter wässriger Lösung, was auch aus der Betrachtung der Einzelpotentiale hervorgeht.

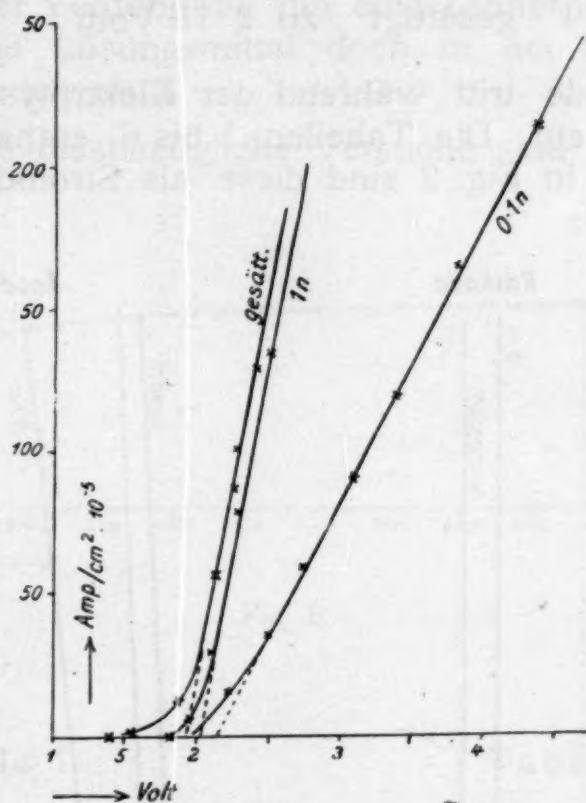


Fig. 1.

In Fig. 2 ist der Verlauf der anodischen sowie kathodischen Einzelpotentiale bei Stromdurchgang als Strom-Spannungskurve veranschaulicht. Es zeigt sich, daß das umkehrbare Silberpotential für

$\text{Ag}/0\cdot1\text{-norm. AgNO}_3 \dots E_h = +0\cdot24 \text{ Volt},$

$\text{Ag}/1\text{-norm. AgNO}_3 \dots = +0\cdot33 \text{ Volt},$

$\text{Ag}/\text{gesättigtes AgNO}_3 \dots = +0\cdot33 \text{ Volt}$

beträgt.

Das Lösungspotential des Silbers in 1-norm. AgNO_3 wurde zu 0·28 Volt bestimmt. Wie man sieht, ist das Abscheidungs-potential etwas unedler, was auf Wasserstoffbeladung und Ionen-verarmung zurückzuführen ist.

Es zeigt sich also, daß mit zunehmender Ionenkonzentration das Potential des Silbers edler wird, wodurch die Nernst'sche Theorie

der galvanischen Ketten auch für nichtwässrige Lösungen, wenigstens qualitativ zutreffend erscheint.

Die anodischen Abscheidungspotentiale ergaben sich für

0·1-norm. zu 2·33 Volt,
1-norm. zu 2·20 Volt,
gesättigt zu 2·13 Volt.

An der Anode tritt während der Elektrolyse lebhafte Sauerstoffentwicklung auf. Die Tabellen 1 bis 6 enthalten alle experimentellen Daten, in Fig. 2 sind diese als Stromdichte-Spannungskurven dargestellt.

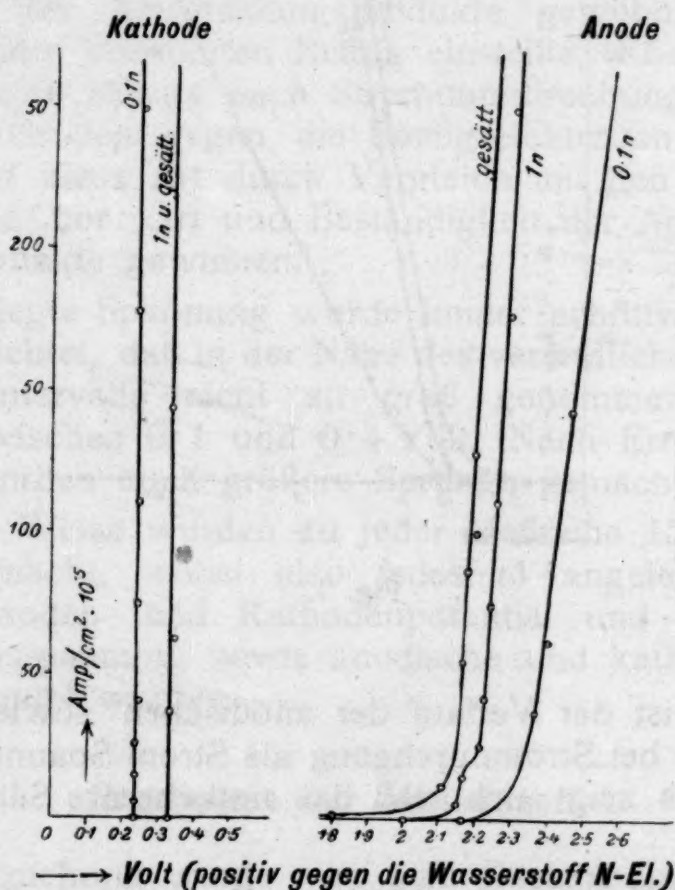


Fig. 2.

Um schließlich noch einen Überblick über die Veränderung des Silberpotentials bei zunehmender Verdünnung zu erlangen, wurden die folgenden Konzentrationsketten gemessen:

			Unterschied
Ag/0·1-norm. AgNO ₃ /1-norm.	AgNO ₃ /Ag..	0·034 Volt	0·034
Ag/0·1-norm. AgNO ₃ /0·01	AgNO ₃ /Ag..	0·04 Volt	0·04
Ag/0·1-norm. AgNO ₃ /0·001	AgNO ₃ /Ag..	0·085 Volt	0·045
Ag/0·1-norm. AgNO ₃ /0·0001	AgNO ₃ /Ag..	0·124 Volt	0·04
Ag/0·1-norm. AgNO ₃ /0·00001	AgNO ₃ /Ag..	0·154 Volt	0·03

Der Wert, um welchen das Silberpotential bei der Verdünnung um eine Zehnerpotenz unedler wird, schwankt wenig zwischen 0·04 Volt. Obwohl, wie aus der nebenbei bestimmten Grenzleitfähigkeit des Silbernitrats in Pyridin hervorgeht (Fig. 3), Silbernitrat bei der Verdünnung von 1 Mol auf 10.000 l als vollständig dissoziiert angenommen werden darf, ergibt sich auch in diesen Gebieten nicht der nach der Nernst'schen Formel zu erwartende Wert von 0·058 Volt, bei der Verdünnung um eine Zehnerpotenz. Es scheint demnach, daß das Lösungsmittel doch in der Formel irgendwie berücksichtigt werden muß.

Eingehendere diesbezügliche Versuche sind im Gange.

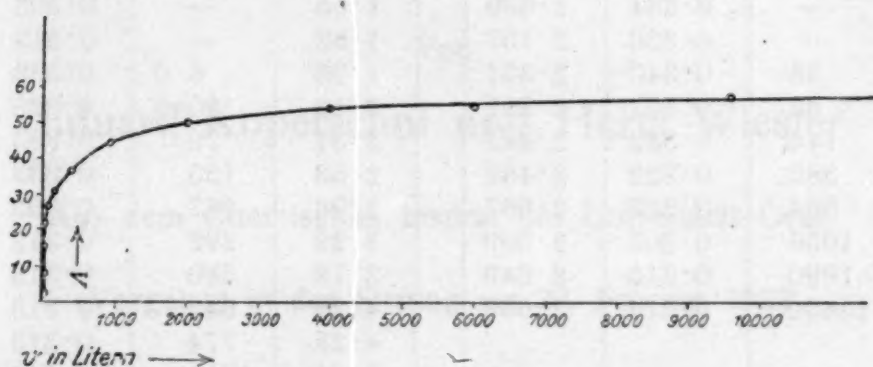


Fig. 3.

Tabelle 1.

Silbernitrat 0·1-normal.

Angel. Spannung	Amp. $\text{cm}^2 \cdot 10^{-5}$	E_h Kathode	E_h Anode
0·48	—	+0·235	+0·707
0·70	—	0·243	0·928
0·93	—	0·248	1·128
1·17	—	0·243	1·383
1·39	—	0·243	1·583
1·79	—	0·243	1·893
1·97	—	0·233	1·998
2·21	16·5	0·233	2·113
2·50	36·2	0·233	2·168
2·74	59·5	0·233	2·193
3·08	91·5	0·228	2·220
3·38	120·0	0·233	2·243
3·83	165·0	0·233	2·263
4·38	217·0	0·238	2·283
6·20	566·0	0·243	2·288

Tabelle 2.

Silbernitrat 0·1-normal.

Angel. Spannung	Amp. $\text{cm}^2 \cdot 10^{-5}$	E_h Kathode	E_h Anode
0·283	—	+0·251	+0·568
0·705	—	0·251	0·985
0·957	—	0·230	1·235
1·200	—	0·250	1·465
1·35	—	0·240	1·605
1·58	—	0·246	1·795
1·935	—	0·240	2·025
2·10	6·58	0·240	2·145
2·21	16·5	0·240	2·165
2·38	26·3	0·240	2·205
2·60	42·1	0·240	2·215
2·92	75·7	0·236	2·235
3·22	111·8	0·240	2·245
3·65	179·00	0·230	2·275
4·06	250·00	0·236	2·285
5·30	560·00	0·239	2·305
6·98	960·00	0·236	2·315

Tabelle 3.

Silbernitrat 1-normal.

Angel. Spannung	Amp. $cm^2 \cdot 10^{-5}$	E_h Kathode	E_h Anode
0.4	—	+0.377	+0.754
0.6	—	0.330	0.927
0.87	—	0.309	1.189
1.03	—	0.311	1.342
1.30	—	0.334	1.639
1.84	—	0.336	2.157
2.18	38	0.340	2.357
2.41	63	0.357	2.397
2.77	144	0.332	2.447
3.31	382	0.322	2.462
4.08	594	0.325	2.567
4.68	1056	0.307	2.609
5.82	1990	0.315	2.649
7.73	13430	0.311	2.657

Tabelle 4.

Silbernitrat 1-normal.

Angel. Spannung	Amp. $cm^2 \cdot 10^{-5}$	E_h Kathode	E_h Anode
0.47	—	+0.313	+0.783
0.693	—	0.313	1.023
0.84	—	0.333	1.153
1.13	—	0.313	1.443
1.55	—	0.303	1.853
1.82	—	0.313	2.113
1.96	6.6	0.333	2.233
2.12	30.0	0.323	2.323
2.31	79	0.333	2.383
2.53	135	0.333	2.433
2.96	187	0.303	2.453
3.22	292	0.313	2.443
3.78	580	0.313	2.523
4.23	643	0.313	2.523
4.28	774	0.313	2.593
5.31	1685	0.313	2.653
6.3	2108	0.313	2.703

Tabelle 5.

Silbernitrat gesättigt.

Angel. Spannung	Amp. $cm^2 \cdot 10^{-5}$	E_h Kathode	E_h Anode
0.972	—	+0.321	+1.234
1.19	—	0.321	1.392
1.38	0.5	0.325	1.682
1.55	1.3	0.313	1.849
1.89	12	0.319	2.089
2.15	56	0.317	2.149
2.27	87	0.325	2.168
2.34	101	0.321	2.184
2.43	129	0.319	2.182
2.72	297	0.317	2.199
2.88	352	0.319	2.199
3.05	401	0.345	2.219

Tabelle 6.

Silbernitrat gesättigt.

Angel. Spannung	Amp. $cm^2 \cdot 10^{-5}$	E_h Kathode	E_h Anode
1.02	1.5	+0.317	+1.309
1.30	—	0.328	1.585
1.53	1.0	0.321	1.806
1.67	1.3	0.313	1.888
1.73	6.3	0.313	1.965
1.82	9.6	0.301	2.021
1.90	14	0.313	2.063
1.97	18	0.305	2.090
2.20	53	0.311	2.123
2.50	118	0.307	2.153
3.04	371	0.296	2.171
3.73	700	0.305	2.191
5.24	1370	0.376	2.273

vor

1-Mer
daß si
Ammon
violett
Erhitz
Produ
zenz
dies v
dieser
1-thiaz
1-Mer
schem

Chem

Über eine neue Bildungsweise von Thiazolderivaten der Anthrachinonreihe

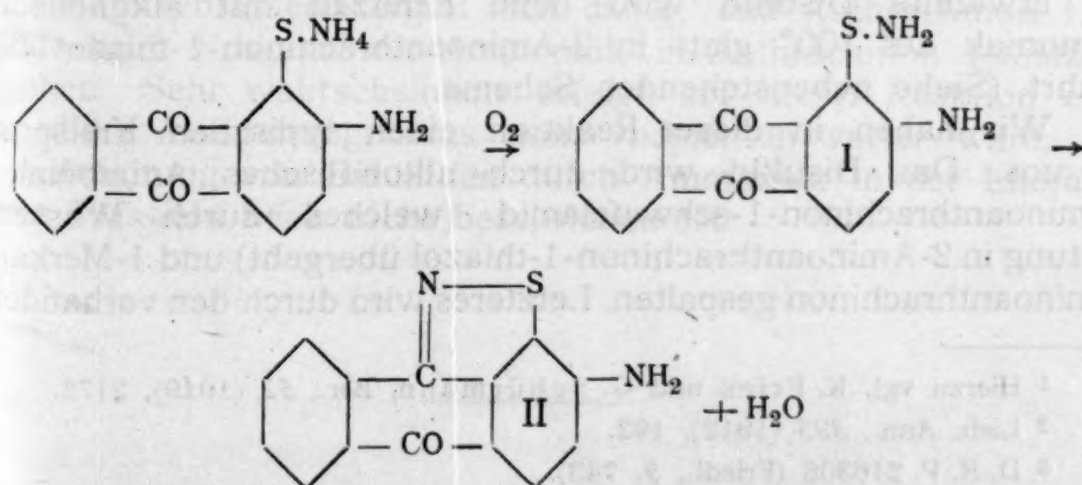
Von

Eduard Kopetschni und Herta Wiesler

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Februar 1922)

Im Verlaufe von ausgedehnten Untersuchungen über das 1-Merkapto-2-aminoanthrachinon machten wir die Beobachtung, daß sich dieses bei Einwirkung von alkoholischem oder wässrigem Ammoniak schnell verändert. Zwar bildet sich zunächst das intensiv violettblau gefärbte Ammoniumsalz obiger Merkaptoverbindung, beim Erhitzen dieser Lösung scheidet sich jedoch ein unlösliches gelbes Produkt ab, welches uns durch die außerordentlich starke Fluoreszenz seiner alkoholischen Lösung auffiel. Wir vermuteten, und dies wurde durch unsere weiteren Untersuchungen bestätigt, in dieser Verbindung das bis nun unbekannte 2-Aminoanthrachinon-1-thiazol (II), dessen Bildungsweise aus dem Ammoniumsalz des 1-Merkapto-2-aminoanthrachinons durch nachfolgendes Reaktionsschema veranschaulicht wird:



Das bei dieser Reaktion als Zwischenprodukt anzunehmende 2-Amino-1-anthrachinonylschwefelamid (I)¹ konnten wir zwar nicht isolieren, zweifellos aber läuft, wie wir aus einem zu beobachtenden roten Farbenübergang schließen, die Reaktion über Zwischenprodukte.

Der Grundkörper der beschriebenen Verbindung, das Anthrachinon-1-thiazol, wurde zuerst von L. Gattermann² durch Erhitzen von Anthrachinon-1-rhodanid mit wässrigem Ammoniak unter Druck auf 130° erhalten. Es ist nur schwach gelb gefärbt und zeigt, in organischen Solvenzien gelöst, keine Fluoreszenz. Bei der analogen Umsetzung des 2-Methylantrachinon-1-rhodanids mit wässrigem Ammoniak konnte Gattermann gleichzeitig auch die Bildung eines Nebenproduktes beobachten, welches sich in Alkohol mit grüner Fluoreszenz löste. Vielleicht steht diese von Gattermann nicht näher untersuchte Substanz mit dem vorstehend beschriebenen 2-Aminoanthrachinon-1-thiazol in einem Zusammenhange, da sich letzteres, wie erwähnt, in Alkohol gleichfalls mit grüner Fluoreszenz löst.

Auch durch direkte Einwirkung von Ammoniak auf 1-Merkaptoanthrachinon unter Druck wurde Anthrachinon-1-thiazol dargestellt, jedoch ist diese Reaktion an die gleichzeitige Anwesenheit von Alkalipolysulfiden³ gebunden.

Wie aus dem oben skizzierten Reaktionsschema ersichtlich, ist für die Bildung des 2-Aminoanthrachinon-1-thiazols Sauerstoff erforderlich. Dementsprechend bildet sich beim Kochen von 1-Merkapto-2-aminoanthrachinon mit alkoholisch-wässrigem Ammoniak unter Rückfluß nur zum Teil das Thiazolderivat, während ein Teil der Merkaptoverbindung mit blauer Farbe unverändert in Lösung bleibt. Dampft man jedoch 1-Merkapto-2-aminoanthrachinon bei offenem Luftzutritt und erhöhter Temperatur (am Sandbade) ab, oder kocht man mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung, so ist die Umsetzung eine vollständige. Dies führte uns zur Vermutung, daß die Bildung des 2-Aminoanthrachinon-1-thiazols auch aus dem, bei Luftoxydation aus 1-Merkapto-2-aminoanthrachinon zunächst entstehenden 2, 2'-Diaminodianthrachinon-1, 1'-disulfid erfolgen müsse. Diese Annahme wurde durch das Experiment bestätigt. Das erwähnte Disulfid wird beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° glatt in 2-Aminoanthrachinon-1-thiazol übergeführt. (Siehe nebenstehendes Schema.)

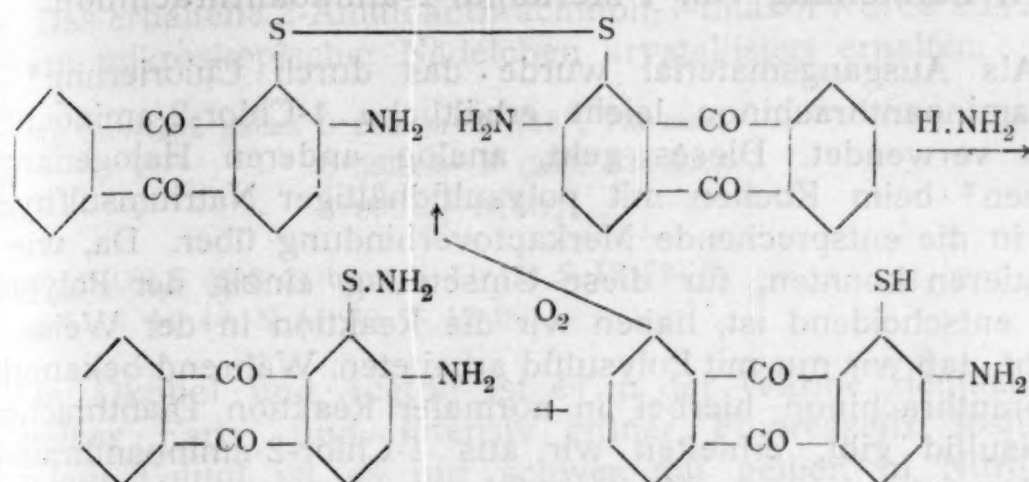
Wir haben in dieser Reaktion einen typischen Kreisprozeß vor uns. Das Disulfid wird durch alkoholisches Ammoniak in 2-Aminoanthrachinon-1-schwefelamid (welches durch Wasserabspaltung in 2-Aminoanthrachinon-1-thiazol übergeht) und 1-Merkapto-2-aminoanthrachinon gespalten. Letzteres wird durch den vorhandenen

¹ Hierzu vgl. K. Fries und G. Schürmann, Ber., 52 (1919), 2172.

² Lieb. Ann., 393 (1912), 192.

³ D. R. P. 216306 (Friedl., 9, 743).

Sauerstoff wieder zu Disulfid oxydiert und der geschilderte Prozeß beginnt von neuem bis sämtliches Disulfid in 2-Aminoanthrachinon-1-thiazol übergeführt ist.



Das 2-Aminoanthrachinon-1-thiazol löst sich in Alkohol mit intensiv grüner Fluoreszenz die ihrem Charakter und ihrer Stärke nach dem Fluorescein fast gleich kommt. Auf Zusatz von Säure oder Alkali verschwindet die Fluoreszenz. Ebenso zeigt das Acetylderivat keine Fluoreszenz mehr. Von einer salzsauren Suspension des 2-Aminoanthrachinon-1-thiazols wird Wolle oder Seide gelb angefärbt, was als auffallend bezeichnet werden muß. Bemerkenswert ist auch, daß das Thiazolderivat sich mit Hydrosulfit nicht verknüpfen läßt. Beim Erwärmen mit 20 prozentigem Oleum am Wasserbade erhält man eine Sulfosäure, die Wolle aus saurem Bade in intensiv gelben, dem Chinolingelb fast gleichen Tönen anfärbt. Die erhaltenen Färbungen zeigen jedoch nur eine mittlere Lichtechtheit. Wir haben die so erhaltene Sulfosäure nicht näher untersucht, da aber das 3-Chlor-2-aminoanthrachinon-1-thiazol, welches wir nach der eben beschriebenen Methode gleichfalls darstellen konnten, beim Erwärmen mit 20 prozentigem Oleum nicht (und mit 70 prozentigem Oleum nur sehr schwer) sulfiert wird, glauben wir behaupten zu können, daß bei der Sulfierung des 2-Aminoanthrachinon-1-thiazols die Sulfogruppe in die 3-Stellung eintritt. Dies würde auch mit dem Verhalten von β -Aminoanthrachinon, welches bei Sulfierung bekanntlich 2-Aminoanthrachinon-3-sulfosäure gibt, übereinstimmen.

Schließlich haben wir unsere Untersuchungen auch auf das unsubstituierte Anthrachinon 1,1'-disulfid ausgedehnt. Ganz analog den beschriebenen Umsetzungen gibt dieses, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, das von Gattermann zuerst dargestellte Anthrachinon 1-thiazol.

Zusammenfassend ergibt sich daher, daß Anthrachinon 1,1'-disulfide beim Erhitzen mit Ammoniak in Anthrachinon 1-thiazole übergehen. Sehr wahrscheinlich erfolgt bei dieser Reaktion eine intermediäre Aufspaltung, was umso bemerkenswerter wäre, als eine Aufspaltung von Disulfiden durch Ammoniak in der Literatur unseres Wissens noch nicht beschrieben ist.

Experimenteller Teil.

I. Darstellung von 1-Merkapto-2-aminoanthrachinon.

Als Ausgangsmaterial wurde das durch Chlorierung¹ von β -Acetaminoanthrachinon leicht erhältliche 1-Chlor-2-aminoanthrachinon verwendet. Dieses geht, analog anderen Halogenanthrachinonen² beim Kochen mit polysulfidhaltiger Natriumsulfhydratlauge in die entsprechende Merkaptoverbindung über. Da, wie wir konstatieren konnten, für diese Umsetzung einzig der Polysulfidgehalt entscheidend ist, haben wir die Reaktion in der Weise vereinfacht, daß wir nur mit Polysulfid arbeiteten. Während bekanntlich³ 1-Chloranthrachinon hierbei in normaler Reaktion Dianthrachinon-1,1'-disulfid gibt, erhielten wir aus 1-Chlor-2-aminoanthrachinon glatt das entsprechende Merkaptosalz.

30 g 1-Chlor-2-aminoanthrachinon wurden mit 400 cm³ Alkohol am Wasserbad rückfließend zum Sieden erhitzt und eine Lösung von 10 g Schwefel in einem Gemisch von 40 g krystallisiertem Natriumsulfid und 40 cm³ Wasser zugefügt. Nach etwa einstündigem Kochen wurde das in blauvioletten, kupferglänzenden Nadeln abgeschiedene Natriumsalz des 1-Merkapto-2-aminoanthrachinons abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Die Ausbeute ist quantitativ. Zumeist, namentlich bei größeren Mengen, enthält es jedoch noch etwas unangegriffenes 1-Chlor-2-aminoanthrachinon mechanisch eingeschlossen. In diesem Falle wird das erhaltene Merkaptosalz in einem Gemisch von etwa gleichen Teilen Alkohol und Wasser (eventuell unter Zusatz von etwas Natriumsulfhydratlauge) siedend gelöst, filtriert, das blauviolette Filtrat mit gesättigter Kochsalzlösung gefällt, abgesaugt und das zurückbleibende Merkaptosalz abermals mit Alkohol und Äther gewaschen. Durch Umsetzung mit verdünnter Salzsäure erhält man daraus das bekannte 1-Merkapto-2-aminoanthrachinon, während beim Einleiten von Luft in die heiße alkoholische, alkalisch-wässrige Lösung das entsprechende Disulfid krystallinisch ausgeschieden wird.

II. Umsetzung von Ammoniak mit 1-Merkapto-2-aminoanthrachinon.

0.5 g 1-Merkapto-2-aminoanthrachinon wurden mit alkoholisch wässrigem Ammoniak in einer Porzellanschale am Sandbade wiederholt (bis auf Zusatz von Ammoniak keine Violettfärbung mehr auftrat) zur Trockene gedampft. Es hinterblieb schließlich ein olivgelber Rückstand, der zur Entfernung etwa noch unveränderter

¹ W. Junghans, Lieb. Ann., 399 (1913), 319.

² D. R. P. 206536 (Friedl., 9, 703).

³ Ber., 52, (1919), 2176 und Ber., 49 (1918), 793.

Merkaptoverbindung mit verdünnter Natriumsulfhydratlauge ausgekocht und abgesaugt wurde. Ausbeute: 0.48 g gleich 97.14 % der Theorie.

Das erhaltene 2-Aminoanthrachinon-1-thiazol wurde aus Aceton in Form mikroskopischer Nadelchen krystallisiert erhalten.

2.898 mg Substanz gaben 0.299 cm³ N (26°, 736 mm).

5.794 " " 0.593 cm³ N (25°, 734 mm).

6.375 " " 5.990 mg BaSO₄.

C₁₄H₈ON₂S (252.2) ber.: N 11.11, S 12.72;]

gef.: N 11.40, N 11.32; S 12.90.

In Alkohol und Aceton ist es in der Wärme ziemlich leicht mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluoreszenz löslich. In siedendem Toluol ist es nur schwer mit gelber, in Nitrobenzol ziemlich leicht mit olivgelber Farbe, jedoch ohne Fluoreszenz löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit intensiv kirschroter Farbe auf Zusatz von Wasser fällt es in gelben Flocken wieder unverändert aus. Der Schmelzpunkt liegt unter Dunkelfärbung und Zersetzung unscharf bei ungefähr 285°.

Mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure erhält man daraus das β-Acetylaminoanthrachinon-1-thiazol. Letzteres wurde aus Nitrobenzol umkrystallisiert und daraus in langen olivgelben, bei 294° schmelzenden Nadeln erhalten.

3.407 mg Substanz gaben 0.292 cm³ N (24°, 732 mm).

C₁₆H₁₀O₂N₂S (294) ber.: N 9.52 0/0; gef.: N 9.48,

ber.: C 65.26 0/0; gef.: C 65.58,

ber.: H 3.43 0/0; gef.: H 3.64.

In siedendem Alkohol oder Toluol ist es nur sehr schwer mit schwachgelber Farbe ohne Fluoreszenz löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst orangegelb mit grünlicher Fluoreszenz. Durch einstündiges Erwärmen am Wasserbade tritt unter Farbumschlag von orange in kirschrot Verseifung ein und man erhält beim Verdünnen mit Wasser gelbe Flocken von reinem 2-Aminoanthrachinon-1-thiazol. Da letzteres im Gegensatz zu der eben beschriebenen Acetylverbindung nur ungern krystallisiert, haben wir das rohe 2-Aminoanthrachinon-1-thiazol zumeist über die Acetylverbindung gereinigt.

III. Umsetzung von 2, 2'-Diaminodianthrachinon-1, 1'-disulfid mit Ammoniak.

3.8 g 2, 2'-Diaminodianthrachinon-1, 1'-disulfid wurden mit alkoholischem Ammoniak im Bombenrohr 3 Stunden 100° erhitzt. Das in Form gelber Nadeln erhaltene Reaktionsprodukt (2.9 g)

abgesaugt, nach dem Trocknen mit Essigsäureanhydrid acetyliert, mit Wasser verdünnt und abgesaugt. Es hinterblieben 3.1 g der in Form hellgelber Nadeln krystallisierten Acetylverbindung, aus der durch Verseifung 2.6 g (68.97 % der Theorie) reines 2-Aminoanthrachinon-1-thiazol gewonnen wurden. Ein zweiter Versuch ergab eine Ausbeute von 81 % der Theorie.

IV. Umsetzung von 3, 3'-Dichlor-2, 2'-diaminodianthrachinon-1, 1'-disulfid mit Ammoniak.

Analog der früher beschriebenen Umsetzung läßt sich aus dem bekannten 1, 3-Dichlor-2-aminoanthrachinon das entsprechende Disulfid gewinnen, jedoch genügt hier zur Überführung der Merkaptoverbindung in das Disulfid nicht mehr der Luftsauerstoff, sondern man muß mit Hilfe von Oxydationsmitteln (Ammonpersulfat, Ferricyankalium) arbeiten.

2.3 g 3, 3'-Dichlor-2, 2'-diaminodianthrachinon-1, 1'-disulfid wurden mit alkoholischem Ammoniak (auf dessen Zusatz, wahrscheinlich infolge sofort eintretender Aufspaltung, vorübergehend eine violettblaue Lösungsfarbe auftritt) im zugeschmolzenen Rohr 3 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten bestand der Röhreninhalt aus einem Aggregat von langen, glänzenden, bläulich-grün schimmernden Nadeln. Dieselben wurden abgesaugt und mit Alkohol gewaschen.

Ausbeute: 1.6 g gleich 69.9 % der Theorie.

Aus Nitrobenzol krystallisiert die Verbindung in großen bläulich-metallisch glänzenden (unter dem Mikroskop olivgrün gefärbten) Prismen, die bei 322 bis 324° unter Dunkelfärbung schmelzen.

3.690 g Substanz gaben 0.318 cm³ N (23°, 736 mm).

C₁₄H₇ON₂ClS (286.5) ber.: N 9.77; gef.: N 9.62.

In Alkohol ist die Verbindung sehr schwer mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz löslich. Siedendes Xylol löst schwer, Nitrobenzol ziemlich leicht mit olivgrüner Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit intensiv fuchsinroter Farbe und auf Zusatz von Wasser fällt die unveränderte Verbindung in bräunlichen Flocken, welche beim Stehen oder kurzem Erwärmen hellgrünlichgelb (krystallinisch?) werden, wieder aus.

Im Gegensatz zum 2-Aminoanthrachinon-1-thiazol wird es beim Erwärmen mit 20 prozentigem Oleum am Wasserbade nicht sulfiert.

V. Umsetzung von Dianthrachinon 1,1'-disulfid mit Ammoniak.

4 g Dianthrachinon 1,1'-disulfid wurden mit alkoholischem Ammoniak im Bombenrohr (halb gefüllt) 4 Stunden auf 100° erhitzt. Das erhaltene hellgelbe krystallinische Reaktionsprodukt wurde

von der dunklen, schwach grünlich fluoreszierenden Mutterlauge abgesaugt und zuerst mit heißer alkalisch-wässriger Hydrosulfitlösung, dann mit Alkohol gewaschen.

Ausbeute: 3.4 g gleich 88 % der Theorie.

Durch Krystallisation aus Nitrobenzol oder Eisessig erhält man reines Anthrachinon 1-thiazol in Form hellgelber, mikroskopischer Prismen, welche in Übereinstimmung mit den Angaben Gattermann's, bei 221° schmelzen. Das Anthrachinon 1-thiazol läßt sich, gleich den früher beschriebenen Derivaten, mit Hydrosulfit nicht verküpen. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit intensiv gelber Farbe und schwach grünlicher Fluoreszenz.

Dem hochverehrten Vorstand des hiesigen Chemischen Institutes, Herrn Prof. Dr. Anton Skrabal, bin ich für die Überlassung eines Arbeitsplatzes sowie das stets bewiesene weitgehende Entgegenkommen zu größtem Danke verpflichtet. Ferner ist es mir eine angenehme Pflicht, den Höchster Farbwerken für die freundliche Überlassung von Ausgangsmaterial für vorliegende Untersuchungen auch an dieser Stelle bestens zu danken.

Eduard Kopetschni.

Über eine katalytische Doppelwirkung des Kupfers

Von

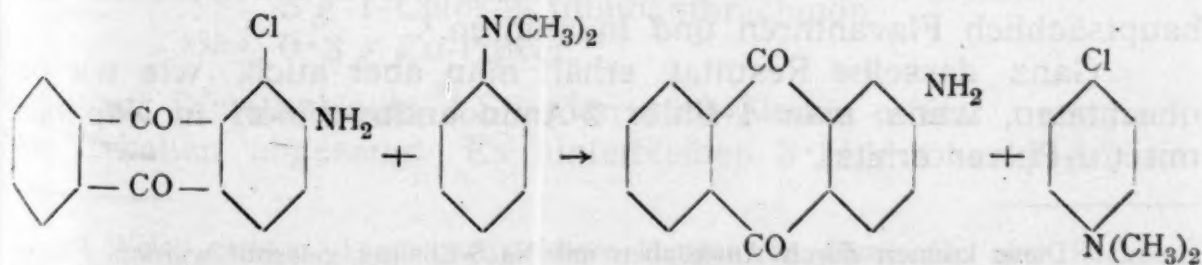
Eduard Kopetschni und Herta Wiesler

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Februar 1922)

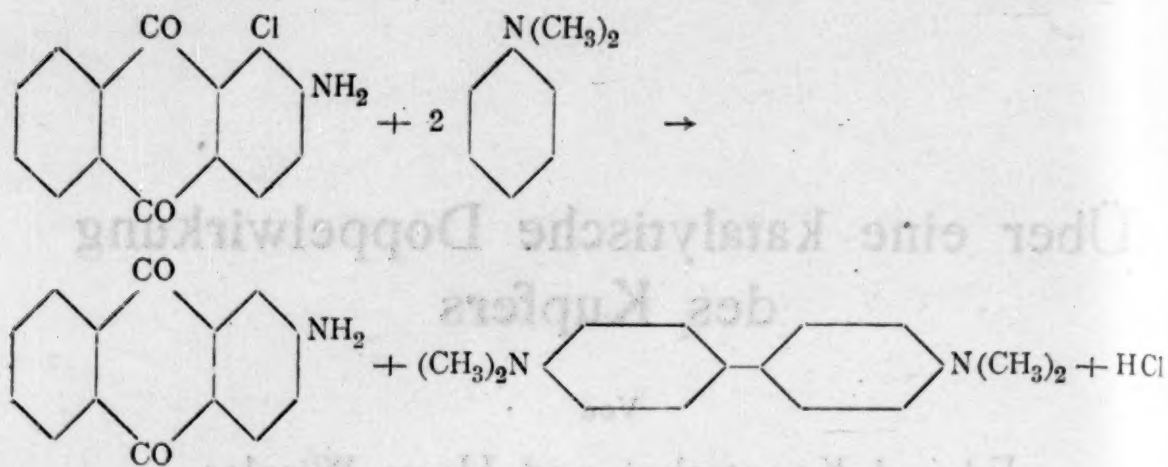
Die Wirkung des Kupfers als Halogenüberträger ist nach den grundlegenden Arbeiten von F. Ullmann¹ durch eine große Zahl weiterer Reaktionen erwiesen. Das Kupfer spielt die Rolle eines Vermittlers: durch Übertragung des Halogens führt es zur Kondensation von Verbindungen, die sich sonst nicht, oder nur sehr schwer gegenseitig umsetzen. Beim Kochen einer Lösung von 1-Chlor-2-Aminoanthrachinon in Dimethylanilin machten wir nun die auffallende Beobachtung, daß bei Gegenwart von Cu-Pulver oder geringen Mengen Cu-Acetat sich nahezu quantitativ β -Aminoanthrachinon bildet. Diese Reaktion schien uns zunächst nur so erklärbar, daß das Cu einerseits als Überträger des Halogens, andererseits gleichzeitig als Wasserstoffüberträger fungiert.

Wir vermuteten daher, daß bei Einwirkung des Cu-Pulvers oder Cu-Salzes, unter Bildung von *p*-Chlordimethylanilin, ein Austausch des leicht beweglichen *p*-Wasserstoffatoms des Dimethylanilins gegen das in 1-Stellung befindliche Halogenatom des 1-Chlor-2-Aminoanthrachinons erfolgt.



¹ Lieb. Ann., 355 (1907), 312.

Andrerseits mußten wir auch an eine reduzierende Wirkung des Dimethylanilins denken, wobei unter Bildung von HCl gleichzeitig Tetramethylbenzidin gebildet werden konnte:



Bestärkt wurden wir in dieser Auffassung durch die Beobachtung, daß Monomethylanilin nicht zur Reduktion des 1-Chlor-2-Aminoanthrachinons befähigt ist, das heißt bei gleichen Reaktionsbedingungen kein β -Aminoanthrachinon gab.

Die beiden obigen Annahmen erwiesen sich jedoch als unzutreffend, denn es konnte in den Reaktionsprodukten trotz vieler Bemühungen weder Tetramethylbenzidin noch *p*-Chlordimethylanilin aufgefunden werden. Hingegen konnte das aus dem 1-Chlor-2-Aminoanthrachinon abgespaltene Chlor quantitativ als an Dimethylanilin gebundene Salzsäure nachgewiesen werden. Gleichzeitig beobachteten wir auch die Bildung von Methylviolett.

Dies führte uns zur Vermutung, daß bei dieser Reaktion dem salzsauren Dimethylanilin eine wesentliche Rolle zukommt; eine Vermutung, die uns durch die weiteren Experimente bestätigt erscheint.

Erhitzt man nämlich wasserfreies salzsaures Dimethylanilin bei Gegenwart von Cu-Acetat mit 1-Chlor-2-Aminoanthrachinon zum Sieden, so erhält man in der Tat fast quantitativ β -Aminoanthrachinon.

Entscheidend war jedoch die Beobachtung, daß 1-Chlor-2-Aminoanthrachinon mit Dimethylanilin bei Gegenwart von Cu-Pulver (oder Cu-Acetat) und gleichzeitiger Anwesenheit von K_2CO_3 kein β -Aminoanthrachinon mehr liefert.

In diesem Falle erhält man nämlich neben anderen Produkten hauptsächlich Flavanthren und Indanthren.¹

Ganz dasselbe Resultat erhält man aber auch, wie wir beobachteten, wenn man 1-Chlor-2-Aminoanthrachinon in Naphtalin mit Cu-Pulver erhitzt.

¹ Diese können durch Auskochen mit Na_2S -Lösung getrennt werden. Flavanthren geht hierbei in Form seiner blauen Küpe in Lösung, während Indanthren zurückbleibt.

Mit anderen Worten: Dimethylanilin wirkt bei Gegenwart von K_2CO_3 wie ein indifferentes Lösungsmittel. Damit glauben wir erwiesen zu haben, daß dem salzsauren Dimethylanilin bei vorliegender Reaktion eine entscheidende Rolle zufällt und daß daher infolge Übertragung des Halogens durch das Cu sich zunächst eine geringe¹ Menge von salzsaurem Dimethylanilin bildet. Erst dieses reagiert bei Gegenwart von Kupfer, mit dem 1-Chlor-2-Aminoanthrachinon unter Bildung von β -Aminoanthrachinon und Methylviolett.

Durch vorstehende Untersuchung erscheint uns der Reaktionsmechanismus noch nicht völlig aufgeklärt; zweifellos aber muß hier dem Cu eine doppelte katalytische Wirkung — und zwar einerseits als Chlor-, andererseits als Wasserstoffüberträger — zugesprochen werden. Durch das Cu wird das Halogen an das Dimethylanilin übertragen, wo es unter Bildung von HCl, Methylviolett und anderen Produkten rein oxydative Wirkungen entfaltet, gleichzeitig aber wird durch das Cu Wasserstoff vom Dimethylanilin an den Anthrachinonkern übertragen.

Experimenteller Teil.

Von der großen Zahl an Versuchen, die wir zur Aufklärung des Reaktionsverlaufes durchführten, sollen nur die wesentlichen herausgegriffen werden.

0.5 g 1-Chlor-2-Aminoanthrachinon

0.05 bis 0.2 g Kupferacetat

wurden 4 Stunden in zirka 20 cm^3 Dimethylanilin zum Sieden erhitzt. Die ursprünglich rotbraune Lösungsfarbe macht einem rotgrünen Dichroismus Platz. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und die zurückbleibenden braunen Nadeln mit Alkohol gewaschen. Ausbeute 0.35 g = 80.65% der Theorie. Schmelzpunkt 298°. Beim Umkrystallisieren aus Toluol erhält man reines β -Aminoanthrachinon (Schmelzpunkt 302°), welches überdies durch sein Acetylderivat identifiziert wurde (Mischschmelzpunkt mit reinem β -Acetylaminanthrachinon 263°).

Daß es sich hier um eine rein katalytische Rolle des Cu-Acetats handelt, geht daraus hervor, daß man bei Verwendung von Cu-Pulver statt Cu-Acetat genau die gleichen Resultate erhält:

3 g 1-Chlor-2-Aminoanthrachinon

0.3 g Cu-Pulver

in 30 cm^3 Dimethylanilin 4 Stunden zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten abgesaugt. Es hinterbleiben 3.14 g rohes β -Amino-

¹ Welch geringe, kaum nachweisbare Mengen an Säure für eine Reaktion entscheidend sein können, wurde unter anderen von V. Villiger und E. Kopetschni gezeigt. Ber., 45, (1912) 2913.

anthrachinon (samt Cu-Pulver). Das abgesaugte Dimethylanilin wurde mit chlorfreier Kalilauge versetzt und mit Wasserdampf übergetrieben, wobei schließlich eine braunschwarze harzige Substanz zurückblieb. Von dieser wurde filtriert, das alkalische Filtrat mit HNO_3 sauer gemacht und mit AgNO_3 gefällt; nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Trocknen hinterblieben 1.67 g AgCl (ber. 0.410 Cl, gef. 0.413 g Cl). In dem bei der Wasserdampfdestillation zurückbleibenden Rückstand konnten wir Tetramethylbenzidin nicht nachweisen.

Ganz anders verläuft die Umsetzung bei Gegenwart von Alkalicarbonat:

1 g 1-Chlor-2-Aminoanthrachinon
1 g K_2CO_3
0.05 g Cu-Acetat

wurden in Dimethylanilin 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Abgesaugt, mit Alkohol und verdünntem HCl gewaschen. Es hinterblieben 0.7 g eines braunen Produktes. Mit Hydrosulfit und Na-Lauge gibt dieses eine intensiv blaue Küpe von Flavanthren. Baumwolle wird von dieser Küpe blau angefärbt, an der Luft geht diese Färbung in grün über. Wir vermuteten daher die gleichzeitige Anwesenheit von Indanthren. Zur Trennung von letzterem behandelten wir das Rohprodukt mit siedender Natriumsulfidlösung. In diesem löst sich nur das Flavanthren in Form seiner blauen Küpe und wurde daraus durch Einblasen von Luft gewonnen (Ausbeute zirka 18%). Durch Sublimation gereinigt, erwies es sich in allen Eigenschaften mit dem bekannten Flavanthren als identisch. Aus dem nach der Extraktion mit Na-Sulfidlösung verbleibenden Rückstand konnte neben anderen nicht näher untersuchten Produkten das Indanthren durch Reduktion mit Hydrosulfit und Anfärbung auf Baumwolle nachgewiesen werden.

Ganz analoge Resultate erhält man, wenn man statt Cu-Acetat bei dieser Reaktion Cu-Pulver verwendet oder auch das Dimethylanilin durch Monomethylanilin ersetzt. Ganz ähnliche Ergebnisse erhält man endlich beim Erhitzen von 1-Chlor-2-Aminoanthrachinon in Naphtalin oder Anthracen bei Gegenwart von etwas Cu-Pulver. In allen diesen Fällen erhält man Produkte, welche neben Indanthren, viel Flavanthren enthalten.

Wir haben von einer genauen Ausarbeitung der letzterwähnten Reaktionen abgesehen, da wir bloß nachweisen wollten, daß bei dem eingangs geschilderten Reaktionsverlauf die Anwesenheit, respektive Bildung von salzsaurem Dimethylanilin erforderlich ist. Immerhin möchten wir, als Ergebnis einer größeren Zahl diesbezüglicher Versuche hervorheben, daß Kaliumkarbonat und Dimethylanilin bei Gegenwart von Kupfersalzen auf 1-Chlor-2-Aminoanthrachinon nicht bloß kondensierend (Indanthrenbildung), sondern, wie aus der Bildung von Flavanthren hervorgeht, ähnlich dem metallischen Kupfer auch halogenentziehend wirkt.

Über die Anhalonium-Alkaloide

IV. Die Synthese des Anhalamins

Von

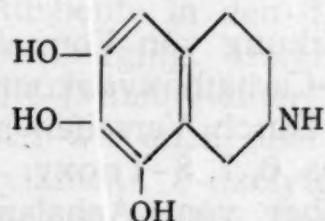
Ernst Späth und Hans Röder

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Februar 1922)

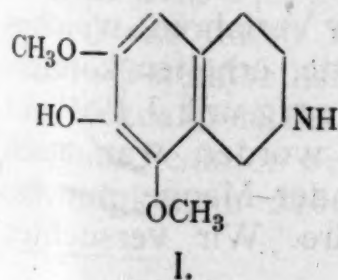
Allgemeines.

In einer letzthin erschienenen Arbeit über die Anhalonium-alkaloide¹ hat E. Späth gezeigt, daß das in der Cactee *Echinocactus Lewinii* Schumann vorkommende Anhalamin den O-Dimethyläther des 6, 7, 8-Trioxy, 1, 2, 3, 4-tetrahydroisochinolins vorstellt.

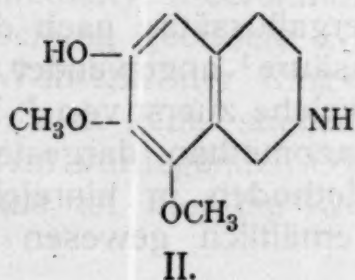


Unbekannt blieb noch die Stellung der nichtmethylierten phenolischen Hydroxylgruppe. Wir haben nun im folgenden versucht, diese Frage durch die Synthese des Anhalamins zu lösen.

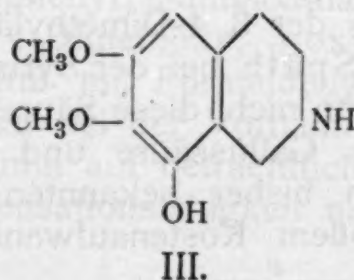
Unter Zugrundelegung des für das Anhalamin ermittelten Ringsystems waren für dieses Alkaloid im ganzen folgende Formeln möglich:



I.



II.

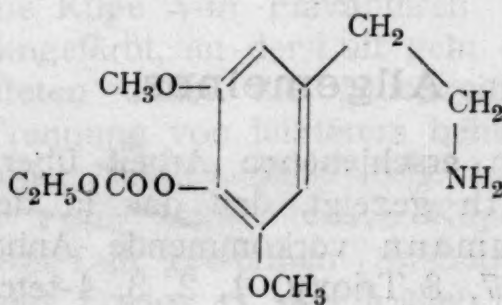


III.

¹ Mon. f. Chem., 42, 97 (1921).

Die Verbindung I konnte als Abkömmling der Syringasäure aufgefaßt werden, welche in Form verschiedener Derivate mehrfach in der Natur aufgefunden worden ist. Mit Berücksichtigung der Tatsache, daß die Pflanzen in ihrem chemischen Haushalte öfters Ähnlichkeiten zeigen, haben wir vorerst eine Verbindung der Konstitution I synthetisch dargestellt.

Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung der Verbindung I war das α -[3, 5-Dimethyläther, 3, 4, 5-trioxyphenyl], β -aminoäthan erforderlich, das dann durch Kondensation mit Formaldehyd in das gewünschte Isochinolinderivat übergehen konnte. Zunächst versuchten wir dieses Amin aus der durch Kondensation des Carbäthoxysyringaaldehyds mit Malonsäure, Abspalten von Kohlendioxyd und Reduktion erhaltenen 3, 5-Dimethoxy, 4-carbäthoxyhydrozimtsäure durch Darstellung des Amids und Hofmann'schem Abbau zu gewinnen, was aber nicht gelang. Dann überführten wir den Carbäthoxysyringaaldehyd durch aufeinanderfolgendes Behandeln mit Nitromethan, Zinkstaub und Natriumamalgam in das Amin,



aus welchem durch Einwirkung von Formaldehyd ein Körper entstand, welcher als der *o*-Carbäthoxyabkömmling der Verbindung I aufgefaßt werden mußte. Durch Verseifen mit Lauge bekamen wir den 6, 8-Dimethyläther des 6, 7, 8-Trioxo, 1, 2, 3, 4-tetrahydroisochinolins, welcher sich aber vom Anhalamin verschieden erwies.

Dadurch war festgestellt, daß das Anhalamin als ein Abkömmling von bisher in der Natur nicht aufgefundenen Derivaten der 3, 4-Dimethyläthergallussäure anzusehen war.

Zur Darstellung der Basen II oder III benötigten wir den 3, 4-Dimethyläther, 5-carbäthoxygallussäurealdehyd, der weder als solcher noch als Verseifungsprodukt, nämlich als 3, 4-Dimethyläthergallussäurealdehyd, bekannt war. Diese Verbindung hätten wir aus der 3, 4-Dimethyläthergallussäure nach dem Verfahren, welches E. Späth bei der Syringasäure¹ angewendet hatte, erhalten können, wenn nicht diese Säure, welche zuerst von J. Herzig und J. Pollak² aus Gallussäure und Diazomethan dargestellt worden war, nach den bisher bekannten Methoden in hinreichender Menge nur mit großem Kostenaufwand erhältlich gewesen wäre. Wir versuchten

¹ E. Späth, Mon. f. Chem., 41, 273 (1920).

² J. Herzig und J. Pollak, Mon. f. Chem., 23, 704 (1902).

daher zunächst eine Darstellung des 3, 4-Dimethyläthergallussäurealdehyds aus Vanillin, welches nach W. Vogl¹ durch Einwirkung von Salpetersäure in ätherischer Lösung leicht in 5-Nitrovanillin übergeht, in welchem also die Nitrogruppe der phenolischen Hydroxylgruppe benachbart ist. Während die Methylierung dieser Verbindung in wässriger Lösung mittels Dimethylsulfat und Lauge mißlang, war es möglich, durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf das trockene Kaliumsalz bei höherer Temperatur den entsprechenden Methyläther glatt zu erhalten. Die Umsetzung von trockenen Alkaliverbindungen mit Dimethylsulfat dürfte sich in allen jenen Fällen empfehlen, wo die Methylierung in der wässrig-alkalischen Lösung Schwierigkeiten bereitet. Durch Reduktion des so entstandenen 5-Nitroveratrumaldehyds, Diazotieren und Verkochen wurde ein Körper erhalten, welcher als 3-Methyläthergallussäurealdehyd angesehen werden mußte.

Es schien nach diesen Erfahrungen der Weg über die 3, 4-Dimethyläthergallussäure noch immer am gangbarsten. Nach einigen Vorversuchen gelang es, den 3, 4-Dimethyläthergallussäuremethyl-ester durch partielle Methylierung von Gallussäure mit Dimethylsulfat und Natronlauge unter bestimmten Bedingungen darzustellen. Der Ester gab bei der Verseifung die reine 3, 4-Dimethyläthergallussäure, die sich mit einer aus Methylotannin² hergestellten 3, 4-Dimethylgallussäure identisch erwies. Auch die Analyse stimmte auf die erwartete Verbindung. Die daraus mittels Chlorkohlensäureäthylester erhaltene 3, 4-Dimethyläther, 5-carbäthoxygallussäure gab ein Chlorid, welches beim Behandeln mit Wasserstoff und Palladium-Bariumsulfat mit guter Ausbeute in den 3, 4-Dimethyläther, 5-carbäthoxygallussäurealdehyd überging. Durch Verseifung dieser Verbindung entstand der 3, 4-Dimethyläther des Gallussäurealdehyds. Denselben Körper bekamen wir auch, aber in schlechterer Ausbeute, aus dem 3, 4-Dimethyläther, 5-azetyl-gallussäurechlorid durch Reduktion und Verseifen des hierbei gebildeten Azetylproduktes.

Aus diesen Versuchen ist jedenfalls ersichtlich, daß nach dem beschriebenen Verfahren Verbindungen, die durch die früheren Methoden kaum zugänglich waren, bequem darstellbar sind.

Der 3, 4-Dimethyläther, 5-carbäthoxygallussäurealdehyd ließ sich mit Nitromethan kondensieren und das hierbei gebildete ω -Nitrostyrol gab durch Behandeln mit Zinkstaub und dann mit Natriumamalgam kein α -[3, 4-Dimethoxy, 5-carbäthoxyphenyl] β -aminoäthan, sondern das durch Verseifung gebildete α -[3, 4-Dimethoxy, 5-oxyphenyl], β -aminoäthan. Während der Ringschluß mit Formaldehyd beim Mezcalin leicht vor sich geht, stießen wir bei der Vornahme derselben Reaktion bei dem vorliegenden Oxyamin auf beträchtliche Schwierigkeiten. Jedenfalls ist hier die Kondensationsfähigkeit mit

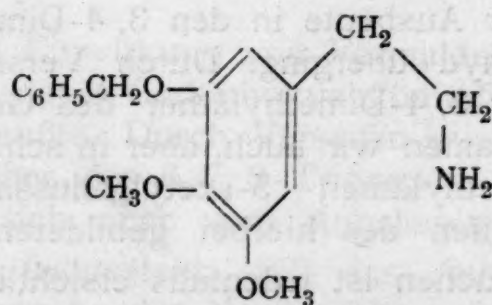
¹ W. Vogl, Mon. f. Chem., 20, 383 (1899).

² Herzig und Tscherne, Ber. Deutsch. chem. Ges., 38, 989 (1905).

Formaldehyd infolge der Anwesenheit einer freien phenolischen Hydroxylgruppe beträchtlich gestiegen, indem sowohl in para-Stellung zur OH-Gruppe als auch am Stickstoff Anlagerung von Aldehyd eintreten kann. Dadurch wird aber der Ringschluß unmöglich gemacht oder führt zu unerwünschten Verbindungen. Nach einigen mißlungenen Versuchen erhielten wir aber die erwartete Umsetzung, indem wir den Formaldehyd titrierten und dann die berechnete Menge in großer Verdünnung auf das Oxyamin einwirken ließen. Die hierbei erhaltene Base $C_{11}H_{15}O_3N$ konnte auf Grund der vorgenommenen Umwandlung die Formel II oder III haben. Da aber der Formaldehyd bei der Einwirkung auf Phenole fast stets in para-Stellung zur freien Hydroxylgruppe angreift, kann die Auswahl zugunsten der Formel II getroffen werden. Das so synthetisch erhaltene Amin erwies sich mit dem natürlichen Anhalamin völlig identisch, so daß diesem Alkaloid die Konstitution II zugesprochen werden muß.

Da bei den beschriebenen Versuchen die Ausbeute an Anhalamin eine wechselnde war und öfters die Isolierung der Base infolge Anwesenheit von Verunreinigungen auf Schwierigkeiten stieß, versuchten wir die Synthese zu verbessern.

Nachdem die Umwandlungsprodukte von α -[3, 4-Dimethoxy, 5-carbäthoxyphenyl], β -nitroäthylen infolge der leichten Abspaltung des Carbäthoxyrestes nicht rein dargestellt werden konnten, schützten wir die Hydroxylgruppe in der Stellung 5 durch Benzylieren, was den Vorteil bot, daß die schließlich erhaltene Base



leicht gefaßt werden konnte, daß bei dieser Verbindung ein gleichmäßiger Verlauf der Formaldehydkondensation zum Isochinolin-Abkömmling zu erwarten war und dann durch die Einwirkung von kalter konzentrierter Salzsäure ohne Verseifung der beiden Methoxylgruppen der Benzylrest als Benzylchlorid abgespalten werden konnte.

Den für diese Reaktion notwendigen 3, 4-Dimethyläther, 5-benzyläthergallusaldehyd konnten wir auffälligerweise aus der mit Phosphorpentachlorid behandelten Säure durch Reduktion mit Palladium-Bariumsulfat nicht darstellen. Diese Verbindung wurde aber zugänglich aus dem früher gewonnenen 3, 4-Dimethyläther, 5-carbäthoxygallusaldehyd durch Verseifen und Benzylieren. Aus dem benzylierten Aldehyd erhielten wir durch Kondensation mit Nitromethan, stufenweises Reduzieren schließlich das α -[3, 4-Dimethyl-

äther, 5-benzyläther, 3, 4, 5-trioxyphenyl], β -aminoäthan, welches mit Formaldehyd kondensiert und hierauf mit kalter Salzsäure partiell verseift wurde. Aus dem Reaktionsgemisch erhielten wir ein schön krystallisierendes, in Salzsäure schwer lösliches Chlorhydrat, das mit dem des natürlichen Anhalamins völlig identisch war. Auch eine Reihe von Abkömmlingen der natürlichen und synthetischen Base war vollkommen gleich. Die Schmelz- und Mischschmelzpunkte der dargestellten Verbindungen sind in der folgenden Tabelle angeordnet:

	natürlich	synthetisch	Gemisch
Base	187 bis 188°	187 bis 188°	187 bis 188°
Chlorhydrat	258°	256 bis 258°	257 bis 258°
Pikrat	235 bis 237°	234 bis 236°	234·5 bis 236·5°
<i>N-m</i> -Nitrobenzoylprodukt..	174 bis 175°	173 bis 175°	173 bis 175°

Die gelungene Synthese des Anhalamins bestätigt also, daß das von E. Späth für diese Base ermittelte Ringsystem zu Recht besteht und zeigt ferner, daß die freie Hydroxylgruppe in der Stellung 6 sitzt.

Experimentelles.

Synthese des 6, 8-Dimethyläther, 6, 7, 8-trioxy, 1, 2, 3, 4-tetrahydroisochinolins.

Der zur Darstellung dieser Base verwendete Carbäthoxysyngaldehyd (3, 5-Dimethyläther, 4-carbäthoxygallussäurealdehyd) wurde nach einer früheren Angabe von E. Späth erhalten.¹ Wir versuchten zuerst diesen Aldehyd mittels Malonsäure in die Carbäthoxysinapinsäure (3, 5-Dimethyläther, 4-carbäthoxy, 3, 4, 5-trioxyzimtsäure) zu überführen, dieselbe in der Seitenkette zu hydrieren und das daraus gewonnene Amid nach Hofmann zum Amin abzubauen. Die Gewinnung der Carbäthoxysinapinsäure wurde bereits in einer Arbeit über das Sinapin beschrieben.²

7·8 g der Carbäthoxysinapinsäure, 0·04 g Palladiumchlorür, 0·3 g Platinchlorid, 15 cm³ Wasser und 25 cm³ Essigsäureäthylester wurden in einer Schüttelente mit gereinigtem Wasserstoff behandelt.

¹ E. Späth, Mon. f. Chem., 41, 277 (1920).

² E. Späth, Mon. f. Chem., 41, 279 (1920).

Es wurden ziemlich rasch 605 cm^3 Wasserstoff bei 20° und 745 mm absorbiert, während sich für die Absättigung einer Doppelbindung 646 cm^3 unter denselben Verhältnissen berechnen lassen. Die abgetrennte Essigesterlösung wurde filtriert, ungelöste Substanz mit Essigester in Lösung gebracht und dann abdestilliert. Der krystallinische Rückstand wurde in heißem Alkohol gelöst und das Filtrat in Wasser gegossen. Man erhielt so eine weiße Krystallmasse, welche bei 167 bis 169° nach vorangehendem Sintern schmolz. Die Ausbeute war 7.2 g . Der Mischschmelzpunkt mit Carbäthoxysinapinsäure, welche bei 174° schmolz, lag bei 148 bis 151° , so daß ihre Verschiedenheit sichergestellt erscheint.

Sowohl die Analyse als auch die Wasserstoffaufnahme stimmen auf die erwartete β -[3, 5-Dimethyläther, 4-carbäthoxy, 3, 4, 5-trioxyphenyl], propionsäure.

I. 0.1288 g Substanz gaben 0.2660 g CO_2 und $0.0708 \text{ g H}_2\text{O}$.

II. 0.0849 g Substanz gaben nach Zeisel 0.2027 g AgJ .

Gef. I. C 56.34 , H 6.15% ;

ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_7 = \text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4 (\text{OCH}_3)_2 (\text{OC}_2\text{H}_5)$ C 56.34 , H 6.08% ,
 0.2006 g AgJ .

Dieselbe Verbindung erhielten wir auch, als das Kondensationsprodukt von Malonsäure mit Carbäthoxysyringaldehyd, welches schon früher von E. Späth dargestellt worden ist, zuerst hydriert und dann Kohlendioxyd abgespalten wurde.

1 g dieser Säure wurde unter den vorher beschriebenen Verhältnissen hydriert und gab in guter Ausbeute die bei 128° unter Kohlendioxydabspaltung schmelzende gesättigte Säure.

0.0786 g Substanz gaben nach Zeisel 0.1614 g AgJ .

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_6 (\text{OCH}_3)_2 (\text{OC}_2\text{H}_5)$ 0.1618 g AgJ .

Erhitzt man diese Säure einige Minuten auf 145° , so erhält man einen Rückstand, der durch Lösen in Äthylalkohol und Versetzen mit Wasser die vorher beschriebene β -[3, 5-Dimethyläther, 4-carbäthoxy, 3, 4, 5-trioxyphenyl]-propionsäure vom Schmelzpunkte 167 bis 169° liefert.

Zur Überführung der letzteren Säure in das Amid wurden 6.3 g in 20 cm^3 wasserfreiem Benzol eingetragen, 4.5 g Phosphor-pentachlorid hinzugefügt und schwach erwärmt. Nachdem völlige Lösung eingetreten war, wurden die Phosphorhalogenide und das Benzol bei 60 bis 70° im Vakuum abgedunstet. Der Rückstand wurde in 40 cm^3 warmem Benzol gelöst, das Gemisch abgekühlt und unter weiterem Kühlen so lange trockenes Ammoniak eingeleitet, bis die Flüssigkeit auch nach dem Umschütteln deutlich nach Ammoniak roch. Das nach dem Abtreiben des Benzols im Vakuum zurückbleibende Reaktionsgemisch wurde mit Äthylalkohol ausgekocht und das Filtrat in Wasser eingetragen. Hierbei schied sich

ein anfangs harziges, dann aber krystallinisch werdendes Produkt aus, welche 6.24 g wog und roh bei 116 bis 118° schmolz. Durch Umlösen aus Toluol erhielt man Krystalle, welche bei 122 bis 123° schmolzen und das gesuchte Amid vorstellten.

I. 0.1374 g Substanz gaben 0.2835 g CO₂ und 0.0780 g H₂O.

II. 0.0775 g gaben nach Zeisel 0.1837 g AgJ.

Gef. I. C 56.29, H 6.35%, II. 0.1837 g AgJ;

ber. für C₁₄H₁₉O₆N = C₁₀H₈O₃(CH₃O)₂(C₂H₅O)N C 56.55, H 6.44%, AgJ 0.1837 g.

Der Hofmann'sche Abbau dieses Amids, den wir unter verschiedenen Bedingungen mit Brom und Ätzkali vornahmen, führte nicht zum entsprechenden Amin. Das einzige Produkt, das wir durch Ausschütteln mit Essigester isolieren konnten, war das an der Carbäthoxygruppe verseifte Ausgangsmaterial. Das so gewonnene β-[3, 5-Dimethyläther, 3, 4, 5-trioxyphenyl]-propionsäureamid bildete Krystalle vom Schmelzpunkte 153 bis 154° und war auch durch Behandeln des Carbäthoxyamids mit Lauge darstellbar.

0.0966 g gaben nach Zeisel 0.2021 g AgJ.

Gef. OCH₃ 27.65%;

ber. für C₁₁H₁₅O₄N = C₉H₉O₂(OCH₃)₂N 27.56% OCH₃.

Schließlich führte der Weg über das ω-Nitrostyrol zum Ziele.

36.5 g Carbäthoxysyringaaldehyd, 200 cm³ Äthylalkohol und 16 cm³ Nitromethan wurden in Eis gekühlt und in kleinen Portionen unter Umschwenken eine Lösung von 12.5 g Ätzkali in 20 cm³ 50prozentigem Alkohol derart hinzugefügt, daß die Temperatur des Gemisches nicht über 10° stieg. Nach dem Eintragen des Ätzkali wurde noch 10 Minuten stehen gelassen und hierauf in ein eiskaltes Gemisch von 100 cm³ konzentrierter Salzsäure und 300 cm³ Wasser unter Umrühren eingetragen. Die ausgeschiedenen gelben Krystalle wogen nach dem Umlösen aus heißem Äthylalkohol 26.2 g und schmolzen bei 167°. Durch Ausschütteln der Filtrate mit Äther wurde etwas unveränderter Aldehyd zurückgewonnen und neuerlich mit Nitromethan kondensiert, wobei noch 5 g eines weniger reinen Produktes erhalten wurden.

0.1973 g gaben 0.3816 g CO₂ und 0.0884 g H₂O

Gef. C 52.76, H 5.01%;

ber. für C₁₃H₁₅O₇N C 52.51, H 5.09%.

Zur Reduktion zum Oxim wurden 22.5 g des erhaltenen ω-Nitrostyrols und 50 g Zinkstaub abwechselnd und in kleinen Portionen in ein gut gerührtes Gemisch von 200 cm³ Äthylalkohol und 100 cm³ Eisessig eingetragen und derart gekühlt, daß die Temperatur nicht über 40° stieg. Die Flüssigkeit wurde vom Zinkstaub abgesaugt und der feste Rückstand mit heißem Alkohol nachgewaschen.

Dann wurde der Hauptteil des Alkohols und der Essigsäure im Vakuum bei 30 bis 35° abgedunstet und die zurückbleibende Flüssigkeit mit Essigester erschöpft. Beim Abdestillieren der letzteren Lösung blieb ein bräunlichroter Rückstand, welcher das Oxim des 3, 5-Dimethoxy, 4-carbäthoxyphenylazetaldehyds enthielt, der aber nicht gereinigt, sondern mit Natriumamalgam in Eisessig weiter reduziert wurde. Das Rohprodukt wurde in 110 cm^3 Äthylalkohol gelöst, 110 cm^3 Eisessig hinzugegeben und allmählich unter Turbinieren 850 g 4prozentiges Natriumamalgam eingetragen. Gegen Ende der Reaktion wurden kleine Mengen Wasser zum Lösen des ausgeschiedenen Natriumacetates hinzugegossen. Nun wurde vom Quecksilber getrennt und die Hauptmenge des Alkohols und der Essigsäure im Vakuum bei 30 bis 40° abgetrieben. Hierauf wurde durch Schwefelwasserstoff etwas Zink ausgefällt, das Filtrat mit kalter Natronlauge alkalisch gemacht und rasch mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Beim Abdestillieren hinterblieb ein basisches Öl, welches mit Salzsäure neutralisiert und im Vakuum über Schwefelsäure eingedampft wurde. Die Ausbeute war 4.6 g. Durch Lösen in wenig absolutem Alkohol und Fällen mit trockenem Äther wurde das Salz als weiße Krystallmasse erhalten. Die Analyse stimmt auf das erwartete Aminchlorhydrat.

0.0470 g gaben bei der Chlorbestimmung 0.0225 g AgCl.

Gef. Cl 11.84%; ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$ 11.60% Cl.

Das Pikrat wurde durch Umsetzen von 0.15 g des Chlorhydrates mit 0.13 g Natriumpikrat als eine gelbe Krystallmasse erhalten, die nach dem Umlösen aus wässrigem Äthylalkohol bei 200° unter Zersetzung schmolz.

0.0521 g gaben nach Zeisel 0.0699 g AgJ.

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_9(\text{OCH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{N}_4$ 0.0736 g AgJ.

Auch das Platinsalz hatte die erwartete Zusammensetzung.

0.1407 g gaben beim Glühen 0.0291 g Pt.

Gef. Pt. 20.64%; ber. für $(\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}) \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ 20.55% Pt.

Ein Teil des Amins dürfte infolge Verseifung der Carbäthoxygruppe als Oxyamin im Reaktionsgemisch enthalten sein. Wegen der jedenfalls ungünstigen Lösungsverhältnisse einer derartigen Verbindung haben wir von der Isolierung derselben Abstand genommen.

Das α -[3, 4-Dimethoxy, 5-carbäthoxyphenyl]- β -aminoäthan wurde nun mit Formaldehyd zum Isochinolinring kondensiert.

1 g des beschriebenen Chlorhydrates wurde in 5 cm^3 Wasser gelöst und 0.19 g wasserfreies Natriumcarbonat hinzugefügt, dann wurden 0.5 cm^3 frisch destillierten 25prozentigen Formaldehyds hinzugegeben, gut umgeschwenkt und eine halbe Stunde am Wasserbade erwärmt. Das ölige Kondensationsprodukt wurde mit

Äther aufgenommen, klar filtriert und das Filtrat vom Äther befreit. Der Rückstand wurde mit 10 cm^3 17prozentiger Salzsäure in einer Schale am Wasserbade langsam eingedampft. Der Rückstand wurde mit wenig Alkohol verrieben, wobei bald Krystallisation eintrat. Nach längerem Stehen in der Kälte wurde abgesaugt. Das Filtrat gab nach Hinzufügen von etwas Äther und starkem Abkühlen eine neuerliche Krystallisation. Das krystallinische Produkt wurde in warmem Äthylalkohol gelöst, klar filtriert und mit absolutem Äther versetzt, wobei 0.29 g rein weißer Krystalle ausfielen. Aus wenig heißem Wasser unter Hinzufügen von Salzsäure können sie leicht umgelöst werden. Es liegt das erwartete Chlorhydrat des 6, 8-Dimethoxy, 7-carbäthoxy, 1, 2, 3, 4-tetrahydroisochinolins vor.

I. 0.0792 g gaben bei der Chlorbestimmung 0.0366 g AgCl.

II. 0.0466 g gaben nach Zeisel 0.0957 g AgJ.

Gef. I. Cl 11.41%, II. AgJ 0.0997 g;

ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{NCl} = \text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2(\text{OCH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{NCl}$ Cl 11.17%, AgJ 0.1034g.

Einen sicheren Hinweis dafür, daß die angenommene Verbindung vorliegt, ergab die Methylierung des an der Carbäthoxygruppe verseiften Produktes, wobei das schon früher beschriebene 6, 7, 8-Trimethoxy, 2-methyl, 1, 2, 3, 4-tetrahydroisocholinjodmethylat entstand.

0.05 g des Chlorhydrates wurden mit 0.5 g Ätznatron und 4 cm^3 Wasser auf dem Wasserbade erwärmt, bis das anfangs ausgeschiedene Öl sich wieder gelöst hatte. Dann wurde 0.5 g reines Dimethylsulfat hinzugegeben und eine halbe Stunde auf der Maschine geschüttelt. Das Reaktionsprodukt wurde mit festem, reinem Jodnatrium versetzt, wodurch bei niedriger Temperatur im Laufe eines Tages eine krystallinische Abscheidung erfolgte. Dieselbe wurde abgesaugt, dann in wenig Wasser gelöst, filtriert und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde mit sehr wenig Wasser verrieben und die erhaltenen Krystalle auf Filtrierpapier von der Mutterlauge befreit. Sie schmolzen scharf bei 211 bis 212°. Der Mischschmelzpunkt mit 6, 7, 8-Trimethoxy, 2-methyl, 1, 2, 3, 4-tetrahydroisocholinjodmethylat,¹ welches bei 211 bis 212° schmolz, lag bei derselben Temperatur, so daß die Identität der beiden Verbindungen bestätigt erscheint.

Zur Darstellung des 6, 8-Dimethoxy, 7-oxy, 1, 2, 3, 4-tetrahydroisochinolins wurden 0.05 g des vorher beschriebenen Chlorhydrates mit 0.3 g Ätznatron in wenig Wasser bis zur klaren Lösung erhitzt. Das mit Kohlendioxyd gesättigte Reaktionsgemisch wurde im Vakuum über Schwefelsäure eingedampft und dann mit warmem, essigsäurefreiem Essigester ausgezogen. Der Abdampfrückstand schmolz bei 165 bis 166°, nach dem Umlösen aus

¹ Mon. f. Chem., 42, 111 (1921).

Essigester bei 166 bis 167°. Auf Grund der vorgenommenen Umsetzungen, der Überführung in das bekannte 6, 7, 8-Trimethoxy, 2-methyl, 1, 2, 3, 4-tetrahydroisochinolinjodmethylat und einer Methoxylbestimmung liegt das 6, 8-Dimethoxy, 7-oxy, 1, 2, 3, 4-tetrahydroisochinolin vor.

0.0258 g gaben nach Zeisel 0.0586 g AgJ.

Gef. OCH_3 29.96%;

ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N} = \text{C}_9\text{H}_9\text{O}(\text{OCH}_3)_2\text{N}$ 29.67% OCH_3 .

Diese Verbindung ist mit dem natürlichen Anhalamin (Schmelzpunkt 186 bis 187°) nicht identisch. Das Gemisch beider Basen schmilzt bei 145 bis 150°.

Darstellung des 7, 8-Dimethyläther, 6, 7, 8-trioxy, 1, 2, 3, 4-tetrahydroisochinolins. Synthetisches Anhalamin.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung dieser Base kam vor allem der 3, 4-Dimethyläthergallusaldehyd in Betracht. Zunächst versuchten wir diesen Aldehyd über das von W. Vogl¹ gewonnene 5-Nitrovanillin, welches durch Einwirken von rauchender Salpetersäure auf in Äther gelöstes Vanillin entsteht, zu erhalten.

Diesen Nitroaldehyd hat Pschorr² mit Jodmethyl und Natronlauge methyliert.

Die Methylierung mit Dimethylsulfat und wässriger Natronlauge, die uns leichter schien, bereitete hier auffälligerweise Schwierigkeiten. Sie gelang aber durch Erhitzen des trockenen Salzes mit Dimethylsulfat.

20 g 5-Nitrovanillin wurden in 500 cm^3 Wasser suspendiert und dann unter Umrühren eine Lösung von 7 g Ätzkali in wenig Wasser eingetragen. Das Nitrovanillin ging, besonders als man schwach erwärmte, leicht in Lösung. Hierauf fügten wir so lange konzentrierte Kalilauge hinzu, bis der sogleich ausfallende Niederschlag, welcher das aus orangeroten Blättchen bestehende Kaliumsalz vorstellte, sich nicht mehr vermehrte. Das in Lösung gebliebene 5-Nitrovanillin wurde durch Salzsäure ausgefällt und von neuem auf Kaliumsalz verarbeitet. Das im Vakuum getrocknete Kaliumsalz wog 22.5 g und wurde zur Entfernung der letzten Reste Wasser 3 Stunden im Vakuum auf 100° erhitzt. Das so erhaltene Kaliumsalz wurde nun mit 100 cm^3 frisch destilliertem Dimethylsulfat so lange auf 170 bis 175° erhitzt, bis die orangerote Farbe in hellgelb übergegangen war. Hierauf wurde das Dimethylsulfat im Vakuum abdestilliert, der erhaltene Rückstand mit Äther

¹ W. Vogl, Mon. f. Chem., 20, 385 (1899).

² R. Pschorr und W. Stöhrer, Ber. Deutsch. chem. Ges., 35, 4399 (1902).

aufgenommen, dann mit Lauge bis zur Entfernung des unveränderten 5-Nitrovanillins ausgeschüttelt und der Äther abdestilliert. Es hinterblieben 16 g eines bei 85 bis 87° schmelzenden hellgelben Produktes, welches nach dem Umlösen aus wässrigem Alkohol in fast farblosen Krystallen vom Schmelzpunkte 91 bis 92° erschien.

Der durch Reduktion von 5-Nitroveratrumaldehyd zu erwartende 5-Aminoveratrumaldehyd scheint eine ziemlich unbeständige Verbindung zu sein. Wir haben ihn daher nur als Zinndoppelsalz isoliert.

5 g 5-Nitroveratrumaldehyd wurde mit einer aus 8.4 g reinem Zinn und 90 cm³ konzentrierter Salzsäure frisch bereiteten Lösung auf dem Wasserbade mäßig erwärmt, wobei der Aldehyd allmählich in Lösung geht. Tritt hierbei eine lebhafte Reaktion ein, so wird sogleich gekühlt. Die erkaltete klare Lösung scheidet besonders beim Reiben das Zinndoppelsalz des Aminoaldehyds aus. Nach längerem Stehen im Eisschrank wird abgesaugt und fest abgepreßt. Das Zinndoppelsalz wird nun in 200 cm³ Eiswasser gelöst, 5 cm³ konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt, mit der notwendigen Menge Natriumnitrit diazotiert und im Kohlendioxidstrom etwa 2 Stunden am siedenden Wasserbade erhitzt. Im Reaktionsgemisch hatte sich die Zinnsäure, anscheinend vermengt mit organischen Substanzen, zum größten Teil abgeschieden. Das Filtrat wurde mit Äther erschöpft. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein bräunliches Öl, welches bald zu einer Krystallmasse erstarrte. Durch Lösen in der eben notwendigen Menge kochenden Äthers und Versetzen mit Petroläther wurde eine flockige Masse ausgeschieden. Beim Einengen des Filtrates schieden sich Krystalle aus, welche bei 130 bis 132° schmolzen und 1.02 g wogen. Nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther stieg der Schmelzpunkt auf 132 bis 133°. Es liegt aber nicht der erwartete 3, 4-Dimethyläthergallusaldehyd vor, sondern der Monomethyläther des Gallusaldehyds. Das ergab sich aus der Methylierung dieser Verbindung mit Dimethylsulfat und Natronlauge, wobei der bekannte Trimethyläthergallusaldehyd erhalten wurde, und aus der Methoxylbestimmung.

0.0788 g gaben nach Zeisel 0.1125 g AgJ.

Gef. OCH₃ 18.83 %;

ber. für C₈H₈O₄ = C₇H₅O₃(OCH₃) = 18.46% OCH₃.

Die eigenartige Bildung dieses Aldehyds beruht wahrscheinlich nicht auf eine bloße Verseifung des 3, 4-Dimethyläthergallusaldehyds, sondern vielleicht darauf, daß der Diazoniumrest mit der benachbarten Methoxylgruppe unter Abspaltung des Methylrestes und Bildung eines Ringes reagiert, worauf beim Kochen unter Austritt der beiden Stickstoffatome der Monomethylgallusaldehyd entsteht. Die Methylgruppe steht in dieser Verbindung jedenfalls an der Stelle 3. Die genaue Untersuchung dieses Körpers soll im Zusammenhang mit synthetischen Versuchen beim Jatrorrhizin vorgenommen werden.

Die Darstellung des 3, 4-Dimethyläthergallusaldehyds gelang aber, als ein Verfahren zur bequemen Gewinnung der 3, 4-Dimethyläthergallussäure aufgefunden wurde.

Zur Gewinnung dieser Säure hat sich nach mehreren Versuchen folgendes Verfahren als zweckmäßig erwiesen: 100 g bei 100° völlig entwässerter Gallussäure und 700 cm³ Wasser wurden in einer starkwandigen 2 l fassenden Schüttelflasche, welche mit einem weichen Kautschukstöpsel mit gut geschliffenem Hahn verschlossen war, eingetragen. Hierauf wurden 180 cm³ Dimethylsulfat und eine Lösung von 87 g reinem Ätznatron auf 300 cm³ Wasser bereitgestellt. Nun wurde alle 25 Minuten in die Schüttelflasche je eine Portion von 60 cm³ der Ätznatronlösung und 36 cm³ Dimethylsulfat gegeben, die Flasche gut evakuiert und auf der Maschine stark geschüttelt. Jede auftretende Erwärmung wurde durch Kühlung an der Wasserleitung gemäßigt. Nachdem alles eingetragen war, wurde noch eine Stunde weiter geschüttelt. Das Reaktionsprodukt, in welchem sich eine bräunliche ölige Masse befand, wurde mit Äther ausgeschüttelt. Die erhaltene ätherische Lösung wurde nacheinander je drei- bis viermal mit Kaliumbicarbonat, Natriumcarbonat und schließlich mit Natronlauge ausgeschüttelt und so eine annähernde Trennung des Reaktionsgemisches in freie Säuren, Mono-, Di- und Tri-Methyläthermethylester erreicht. Die letztere bereits bekannte Verbindung blieb nach dem Abdestillieren der ätherischen Lösung in einer Menge von 20 bis 22 g vom Schmelzpunkt 83 bis 84° zurück. Der durch Ätznatron erhaltene Auszug wurde sogleich mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, worauf ein Teil des Reaktionsproduktes als bräunliches Öl sich ausschied. Durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther wurden 22 bis 25 g roher 3, 4-Dimethyläthergallussäuremethylester erhalten. Durch Ansäuern der mit Natriumcarbonat erhaltenen Ausschüttelung und Ausziehen mit Äther wurden 32 bis 35 g roher Monomethyläthergallussäuremethylester als ölige, allmählich krystallinisch erstarrende Masse erhalten. Die Lösung, welche durch Ausziehen mittels Kaliumbicarbonat erhalten worden war, und die Mutterlauge vom Methylierungsprozeß wurden nun mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Das hierbei erhaltene Gemisch von methylierten Gallussäuren wog 47 bis 52 g.

In der eben beschriebenen Weise wurden noch zweimal je 100 g Gallussäure methyliert.

Die bei dieser Methylierung gewonnenen freien Säuren (150 g) wurden in gewohnter Weise mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff verestert, wobei 18 g Trimethylätherester, 51 g Dimethylätherester und 63 g Monomethylätherester isoliert wurden.

Die vereinigten Monomethylätherester wurden mit je einem Mol Dimethylsulfat und Ätznatron neuerlich methyliert, wobei 30 g roher 3, 4-Dimethyläthergallussäuremethylester erhalten wurde. Die Gesamtausbeute an diesem Produkte war 154 g.

Dieser Ester wurde mit einer Lösung von 120 g Ätznatron in 300 cm³ Wasser im Wasserstoffstrom 1½ Stunden am Rückflußkühler gekocht und dann mit der entsprechenden Menge Salzsäure versetzt, wobei die 3, 4-Dimethyläthergallussäure sich ausschied. Nach mehreren Stunden wurde abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Die Ausbeute war 115 g, der Schmelzpunkt lag bei 193 bis 194°. Herzig und Pollak¹ finden für ihre 3, 4-Dimethyläthergallussäure den Schmelzpunkt 189 bis 192° und E. Fischer 192 bis 193°. Durch Einengen der Mutterlauge erhielt man noch eine zweite weniger reine Fraktion. Da der Mischschmelzpunkt mit Syringasäure (3, 5-Dimethyläthergallussäure) Depression gibt und die Analyse auf eine Dimethyläthergallussäure stimmt, kann nur die 3, 4-Dimethyläthergallussäure vorliegen:

I. 0.1638 g gaben 0.3255 g CO₂ und 0.0781 g H₂O.

II. 0.2410 g gaben nach Zeisel 0.5747 g AgJ.

Gef. I. C 54.21, H 5.34, II. OCH₃ 31.51%;

ber. für C₉H₁₀O₅ = C₇H₄O₃(OCH₃)₂ C 54.53, H 5.09, OCH₃ 31.32%.

Um das Chlorid dieser Säure darstellen und reduzieren zu können, wurde die phenolische Hydroxylgruppe durch die Carbäthoxygruppe geschützt.

40 g 3, 4-Dimethyläthergallussäure, 300 cm³ Wasser und eine Lösung von 21 g reinem Ätznatron wurden in einem Becher eingetragen und eine Kühlschlange und ein Rührer eingesetzt. Unter gutem Kühlen und Turbinieren wurden 24 cm³ Chlorkohlensäureäthylester in mehreren Portionen im Laufe von etwa 2 Minuten eingetragen und dann noch 3 Minuten weiter gerührt. Die Lösung wurde sogleich von etwas harzigem Produkt, welches ein gemischtes Säureanhydrid vorstellen dürfte, in verdünnte, mit Eis gekühlte Schwefelsäure filtriert, wobei sich eine anfangs ölige, doch bald krystallinisch werdende Masse ausschied. Der Schmelzpunkt lag bei 110 bis 112° und stieg nach einmaligem Lösen aus Äthylalkohol und Fällen mit Wasser auf 117 bis 118°. Die Ausbeute an der so erhaltenen 3, 4-Dimethyläther, 5-Carbäthoxygallussäure war gut.

0.0473 g Substanz gaben bei der Alkyloxybestimmung 0.1241 g AgJ, während sich für C₁₂H₁₄O₇ 0.1234 g AgJ berechnen.

Zur Überführung der gewonnenen Säure in das Säurechlorid wurden 5 g der bei 90° im Vakuum getrockneten 3, 4-Dimethyläther, 5-Carbäthoxygallussäure und 4.2 g Phosphorpentachlorid mit 10 cm³ wasserfreiem Toluol übergossen und schwach erwärmt, wobei unter Chlorwasserstoffentwicklung alles in Lösung ging.

¹ Herzig und Pollak, Mon. f. Chem., 23, 704 (1902).

² E. Fischer und K. Freudenberg, Ber. Deutsch. chem. Ges., 45, 2717 (1912).

Nach Beendigung der Reaktion wurde durch Erwärmen und Evakuieren das Toluol und die Phosphorhalogenide vertrieben und schließlich noch 10 Minuten unter weiterem Evakuieren auf 100° erhitzt. Nach längerem Stehen erstarrte das Produkt zu einer bei 44 bis 45° schmelzenden Krystallmasse, die nach dem Umlösen aus warmem Petroläther bei 45 bis 46° schmolz. Die Analyse stimmt auf das erwartete Produkt.

0.1806 g gaben nach Carius 0.0901 g AgCl.

Gef. Cl 12.33%;

ber. für $C_{12}H_{13}O_6Cl$ 12.29% Cl.

Zur Reduktion wurde stets das rohe ölige, nicht umgelöste Säurechlorid benutzt. 5 g des Säurechlorides in 40 cm³ trockenem Toluol mit 2 g 2prozentigem Palladium-Bariumsulfat und 0.004 g Regulator nach Rosenmund¹ wurden so lange mit gereinigtem Wasserstoff behandelt, bis keine Chlorwasserstoffentwicklung mehr auftrat. Das vom Palladium-Bariumsulfat filtrierte Reaktionsgemisch wurde mit einer Lösung von 15 g wasserfreiem Natriumsulfit in 150 cm³ Wasser eine Stunde auf der Maschine geschüttelt, die abgetrennte wässrige Lösung mit 20 cm³ konzentrierter Salzsäure versetzt und längere Zeit evakuiert. Der zunächst ölig abgeschiedene Aldehyd erstarrte bald und schmolz nach dem Trocknen bei 59 bis 60°. Durch Lösen in wenig Äthylalkohol und Fällern mit Wasser erhielt man schöne Kryställchen vom Schmelzpunkte 60 bis 60.5°. Die Ausbeute ist wechselnd und liegt zumeist bei 1.6 bis 2.2 g, doch sind ohne ersichtliche Ursache auch Fälle mit schlechterer Ausbeute erhalten worden. Die präparativ schöne Methode Rosenmunds zur Darstellung eines Aldehyds aus Säurechloriden ist trotz der neuen Verbesserung durch Zusatz eines Antikatalysators noch immer ausbaubedürftig.

Die Analyse bestätigt, daß der erwartete 3, 4-Dimethyläther, 5-carbäthoxygallusaldehyd vorliegt.

0.1182 g Substanz gaben 0.2468 g CO₂ und 0.0608 g H₂O.

Gef. C 59.96, H 5.75%;

ber. für $C_{12}H_{14}O_6$ C 56.68, H 5.55%.

Durch Verseifen des Carbäthoxyaldehyds erhielt man den 3, 4-Dimethyläthergallusaldehyd.

Eine Lösung von 4 g Natrium in 120 cm³ Äthylalkohol wurde mit 20 g 3, 4-Dimethyläther, 5-carbäthoxygallusaldehyd erwärmt, bis Lösung eingetreten war. Nach 10 Minuten wurde in Wasser eingetragen und mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden so oft mit Lauge ausgezogen, bis die alkalische Lösung farblos wurde. Die alkalischen Auszüge wurden sogleich

¹ Ber. Deutsch. chem. Ges., 54, 436 (1921).

sauer gemacht und dann mit Äther erschöpft. Es hinterblieb eine bräunliche ölige Masse, die 13.9 g wog und beim Reiben sogleich erstarrte. Der Schmelzpunkt lag bei 60 bis 61°. Durch Umlösen aus Benzin erhielt man vollkommen farblose Krystalle, welche bei 62 bis 63° schmolzen. Wie die Analyse zeigt, liegt der 3, 4-Dimethyläthergallusaldehyd vor.

I. 0.1910 g gaben 0.4140 g CO₂ und 0.1022 g H₂O.

II. 0.1141 g gaben nach Zeisel 0.2935 g AgJ.

Gef. I. C 59.13, H 5.99, CH₃O 33.99%;

ber. für C₉H₁₀O₄ = C₇H₄O₂(OCH₃)₂ C 59.32, H 5.53, CH₃O 34.07%.

Zur Kondensation mit Nitromethan wurden 18 g des 3, 4-Dimethyläther, 5-carbäthoxygallusaldehyds mit 100 cm³ Alkohol und 8 cm³ Nitromethan gemischt, in Eis gekühlt und dann eine Lösung von 6.3 g Ätzkali in 7 cm³ Wasser und 7 cm³ Äthylalkohol in kleinen Mengen unter guter Kühlung eingetragen. 10 Minuten nach dem Hinzufügen der letzten Partie Ätzkali wurde in ein mit Eis versetztes Gemisch von 50 cm³ konzentrierter Salzsäure und 150 cm³ Wasser eingegossen. Die ausgeschiedene gelbe Krystallmasse wurde in Alkohol gelöst und mit Wasser versetzt, worauf der Schmelzpunkt der auskrystallisierten Verbindung, die 13 g wog, bei 96° lag. Die vereinigten Filtrate wurden mit Äther ausgeschüttelt und der nicht in Reaktion getretene Aldehyd in unreiner Form zurückgewonnen. Nach neuerlicher Kondensation desselben mit Nitromethan wurden noch 3 g nicht ganz reinen Nitrokörpers erhalten.

Die Analyse stimmt auf das α-[3, 4-Dimethyläther, 5-carbäthoxy, 3, 4, 5-trioxyphenyl]-β-nitroäthylen.

I. 0.1731 g gaben 0.3331 g CO₂ und 0.0761 g H₂O.

II. 0.1634 g gaben nach Zeisel 0.3911 g AgJ.

Gef. I. C 52.50, H 4.92%, II. AgJ 0.3918 g;

ber. für C₁₃H₁₅O₇N = C₉H₄O₄(OCH₃)₂(OC₂H₅)N C 52.51, H 5.09%, AgJ 0.3873 g.

8 g des beschriebenen Nitrostyrols wurden mit 20 g Zinkstaub unter gutem Rühren in ein Gemisch von 50 cm³ Eisessig und 100 cm³ Alkohol eingetragen. Dann wurde abgesaugt, mit heißem Äthylalkohol nachgewaschen und nach dem Versetzen mit Wasser und Vertreiben des Alkohols im Vakuum mit Essigester ausgeschüttelt. Das nach dem Abdestillieren des Essigesters hinterbleibende rohe Oxim wurde in einer Mischung von 60 cm³ Eisessig und 60 cm³ Äthylalkohol gelöst und unter Rühren 400 g Natriumamalgam zugesetzt, wobei gegen Ende der Einwirkung etwas Wasser zugefügt wurde. Das mit Wasser versetzte und vom Quecksilber getrennte Reaktionsprodukt wurde durch Schwefelwasserstoff entzinkt und das klare Filtrat nach dem Hinzufügen von 120 cm³

konzentrierter Salzsäure im Vakuum bei niedriger Temperatur eingedampft. Die zurückbleibende Salzmasse wurde mit warmem Äthylalkohol ausgezogen und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Der vollkommen trockene Rückstand wurde in heißem, absolutem Äthylalkohol gelöst und das klare Filtrat bei mäßiger Temperatur eingedunstet. Nun wurde im Wasser gelöst, filtriert und im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockene verdampft. Es hinterblieben 2·46 g eines Chlorhydrates, in welchem infolge der Unmöglichkeit, es aus alkalischer Lösung durch Äther auszuschütteln, das Chlorhydrat des α -[3, 4-Dimethoxy, 5-oxyphenyl]- β -aminoäthans vorliegen mußte. Eine Reinigung des Chlorhydrates sowie die Darstellung von gut krystallisierten Produkten mißlang. Auch die freie Base war amorph, so daß auf dieser Grundlage nur orientierende Versuche vorgenommen werden konnten.

Zur Gewinnung der freien Oxybase wurde das Chlorhydrat im Wasser gelöst, mit der zur Abbindung der Salzsäure nötigen Menge Soda versetzt und im Vakuum eingedunstet. Der Rückstand wurde mit säurefreiem Essigester warm ausgezogen, worauf beim Abdestillieren das freie Oxyamin als bräunliche amorphe Masse zurückblieb.

Wir kondensierten nun dieses Produkt mit Formaldehyd. Bei Überschuß von Formaldehyd und Arbeiten in konzentrierter Lösung bekam man amorphe, anscheinend höhermolekulare Produkte. Anhalamin erhielten wir aber, als wir 0·136 g des rohen Oxyamins in 80 cm^3 Wasser lösten und mit der äquimolekularen Menge Formaldehyd in 100 cm^3 Wasser versetzten, 20 Stunden bei Zimmertemperatur stehen ließen und hierauf im Vakuum einengten. Beim Erwärmen des Rückstandes mit verdünnter Salzsäure und teilweisem Abdunsten schieden sich 0·05 g Krystalle aus, welche aus wenig Wasser durch Zusatz von Salzsäure in Form schöner glänzender Blättchen gefällt wurden. Der Schmelzpunkt im evakuierten Röhrchen lag bei 257 bis 258° und bei der gleichen Temperatur lag der Schmelzpunkt von natürlichem Anhalamin und vom Gemisch der synthetischen und der natürlichen Base.

Auch die Pikrate von natürlichem und synthetischem Anhalamin waren gleich und schmolzen wie das Gemisch bei 234 bis 236°.

Da die Kondensation des Oxyamins mit Formaldehyd bei späteren Versuchen oft nur geringe Mengen von Anhalamin lieferte, haben wir die phenolische Hydroxylgruppe durch die leicht wieder abspaltbare Benzylgruppe veräthert und sonst wie früher gearbeitet.

Den für diesen Aufbau benötigten 3, 4-Dimethyläther, 5-benzyläthergallusaldehyd versuchten wir durch Reduktion der mit Phosphor-pentachlorid behandelten 3, 4-Dimethyläther, 5-benzyläthergallussäure zu gewinnen. Letztere Säure war aus der 3, 4-Dimethyläthergallussäure leicht zugänglich.

2 g 3, 4-Dimethyläthergallussäure wurden in 20 cm^3 Äthylalkohol, in welchem 1·2 g Ätzkali gelöst war, eingetragen und

nach dem Hinzufügen von 2.5 cm^3 Benzylchlorid eine Stunde am Wasserbad mit Rückflußkühler erhitzt. Dann wurden wieder 2.5 cm^3 Benzylchlorid hinzugegeben, weiter erhitzt und im Laufe von 2 Stunden dreimal je 0.4 g Ätzkali gelöst in wenig Alkohol hinzugefügt. Der nach dem Abdestillieren des Alkohols verbleibende Rückstand wurde mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Die dann erhaltene wässrige Lösung wurde angesäuert, worauf 2 g einer bei 165 bis 170° schmelzenden Krystallmasse ausfielen. Die zuletzt erhaltene ätherische Lösung wurde vom Äther befreit und der Rückstand mit überschüssiger kalter alkoholischer Lauge 2 Stunden stehen gelassen. Hierauf wurde der Alkohol im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Die wässrig-alkalische Lösung gab beim Ansäuern noch 0.5 g unreine 3, 4-Dimethyläther, 5-benzyläthergallussäure. Durch Umlösen aus Äthylalkohol stieg der Schmelzpunkt auf 170 bis 172° .

0.1025 g gaben nach Zeisel 0.1685 g AgJ.

Gef. OCH_3 21.71% ;

ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_5 = \text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3(\text{OCH}_3)_2$ 21.53% OCH_3 .

Wie in früher beschriebenen Beispielen wurde versucht, diese Säure durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid und Reduktion mit Wasserstoff bei Anwesenheit von Palladium-Bariumsulfat in den entsprechenden Aldehyd zu überführen. Es wurde aber hierbei kein Aldehyd erhalten.

Wir stellten deshalb wieder den 3, 4-Dimethyläther, 5-carbäthoxygallusaldehyd her, verseiften denselben zum Oxyaldehyd und benzylierten dann diese Verbindung.

In eine Lösung von 2.1 g Natrium in 40 cm^3 Äthylalkohol wurden 13.8 g 3, 4-Dimethyläthergallusaldehyd eingetragen, nach erfolgter Lösung 12 g Benzylchlorid hinzugefügt und 2 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser eingetragen und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde zur Entfernung von nicht angegriffenem Oxyaldehyd mehrmals mit Lauge ausgeschüttelt. Es wurden so 1.7 g 3, 4-Dimethyläthergallusaldehyd zurückgewonnen. Die ätherische Lösung, welche den benzylierten Aldehyd enthielt, wurde etwas eingengt und dann mit einer Lösung von 40 g Natriumbisulfit in 200 cm^3 Wasser 2 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Die abgetrennte wässrige Lösung gab beim Versetzen mit kalter Natronlauge eine Ausscheidung von 3, 4-Dimethyl, 5-benzyläthergallusaldehyd, welcher durch Ausschütteln mit Äther aufgenommen wurde. Der ätherische Auszug wurde so oft mit frischer Bisulfitlösung geschüttelt, bis auf Zusatz von Lauge keine Fällung an Benzylaldehyd mehr eintrat. Wir erhielten so 17.5 g eines farblosen Öles, welches beim Stehen zu einer Krystallmasse vom Schmelzpunkt 50 bis 51° erstarrte.

Durch Umlösen aus Benzin stieg der Schmelzpunkt auf 54°. Die Analyse stimmt auf die erwartete Verbindung.

0.0857 g gaben nach Zeisel 0.1485 g AgJ.

Gef. OCH_3 22.90%;

ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4 = \text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2(\text{OCH}_3)_2$ 22.80% OCH_3 .

Aus 6.30 g dieses Aldehyds wurde durch Kondensation mit Nitromethan in der schon in anderen Fällen beschriebenen Weise 5.45 g des bei 104 bis 105° schmelzenden α -[3, 4-Dimethyläther, 5-benzyläther, 3, 4, 5-trioxyphenyl]- β -nitroäthylen erhalten.

0.1005 g gaben nach Zeisel 0.1511 g AgJ.

Gef. OCH_3 19.87%;

ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N} = \text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3(\text{OCH}_3)_2\text{N}$ 19.69% OCH_3 .

Die Reduktion dieses Nitrokörpers zum Amin verlief glatt.

5.94 g des Nitrostyrols wurden mit 15 g Zinkstaub gemengt, unter starkem Rühren in ein Gemisch von 35 cm^3 Eisessig und 75 cm^3 Äthylalkohol eingetragen. Nach Beendigung der Reaktion wurde vom Zink filtriert, mit Wasser verdünnt und der Alkohol im Vakuum möglichst vertrieben. Die durch Ausschütteln mit Äther und Abdestillieren desselben gewonnenen Rückstände wurden in einer Mischung von 45 cm^3 Eisessig und 45 cm^3 Alkohol gelöst und unter Rühren 350 g 4prozentiges Natriumamalgam eingetragen. Dann wurde mit Wasser verdünnt, vom Quecksilber getrennt und die saure Lösung mehrmals mit Äther ausgezogen. Das durch Abdestillieren der Lösung I erhaltene unveränderte Oxim wurde in gleicher Weise noch einmal mit Natriumamalgam reduziert, wobei das Gemisch vorher auf 70° erwärmt wurde. Hierdurch wurde eine zweite Portion Amin erhalten. Die beiden vereinigten Amine wurden in wenig verdünnter Salzsäure gelöst, mit Äther von indifferenten Bestandteilen befreit, dann durch Alkali wieder in Freiheit gesetzt und mit Äther aufgenommen. Beim Abdestillieren des Äthers hinterblieben 2.3 g des α -[3, 4-Dimethyläther, 5-benzyläther, 3, 4, 5-trioxyphenyl], β -aminoäthan. Es bildet ein farbloses, dickes, schwach aminartig riechendes Öl, welches an der Luft unter Anziehung von Kohlendioxyd Krystalle eines Carbonates abscheidet.

Zur Charakterisierung und Analyse dieser Verbindung wurde das Pikrat dargestellt, welches in gelben Krystallen vom Schmelzpunkte 163° erhalten wurde.

0.1317 g gaben nach Zeisel 0.1165 g AgJ.

Gef. OCH_3 11.69%;

ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_{10}\text{N}_4 = \text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_8(\text{OCH}_3)_2\text{N}_4$ 12.02% OCH_3 .

Der Ringschluß dieses Amins mit Formaldehyd verlief ziemlich glatt.

1 g des Amins wurden in 2 cm³ Methylalkohol gelöst, unter Umrühren 0.7 cm³ 22prozentiger Formaldehyd hinzugefügt und hierauf 3 Viertelstunden am Wasserbade erwärmt. Die anfangs milchige Flüssigkeit klärte sich bald und wurde auch dünnflüssiger. Hierauf wurde mit 10 cm³ 16prozentiger Salzsäure versetzt und 6 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei der Benzylrest als Benzylchlorid abgespalten wurde. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die wässrige Lösung wurde klar filtriert und im Vakuum über Schwefelsäure und Ätzkali eingeeengt. Es schieden sich hierbei Krystalle aus, welche abgesaugt wurden. Die weiter eingeeengte Mutterlauge gab noch eine zweite Fällung, welche mit der ersten vereinigt 0.12 g wog. Auf diese Weise wurden einige Portionen verarbeitet. Die erhaltenen Krystalle wurden in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit Salzsäure versetzt, wobei sich glänzende Blättchen ausschieden, die im evakuierten Röhrchen bei 256 bis 258° schmolzen. Das natürliche Anhalaminchlorhydrat (Heffter) schmolz im evakuierten Röhrchen bei 257 bis 258°.

Auch die Methoxylbestimmung des synthetischen Körpers stimmte auf die Formel des Anhalaminchlorhydrates.

0.0382 g des bei 100° getrockneten synthetischen Chlorhydrates gaben nach Zeisel 0.0726 g AgJ.

Gef. für OCH₃ 25.12%;

ber. für C₁₁H₁₆O₃NCl = C₉H₁₀O(OCH₃)₂NCl 25.26% OCH₃.

Ferner wurde aus der synthetischen Verbindung das *N-m*-Nitrobenzoylprodukt dargestellt. Die aus der natürlichen Base entstandene Verbindung wurde bereits früher¹ als eine bei 174 bis 175° schmelzende Verbindung beschrieben. Das aus der synthetischen Verbindung erhaltene Produkt schmolz bei 173 bis 175° und nach dem Vermischen mit dem aus der natürlichen Base erhaltenen Körper bei 173 bis 175°.

Auch die Pikrate der synthetischen und der natürlichen Base schmolzen ebenso wie das Gemisch beider bei 234 bis 236°.

Zur Darstellung der freien synthetischen Anhalaminbase wurde 0.023 g des Chlorhydrates in wenig Wasser gelöst und mit etwas überschüssigem, reinem Natriumcarbonat versetzt. Der dann im Vakuum erhaltene Trockenrückstand wurde mit essigsäurefreiem Essigester in der Wärme aufgenommen und das Filtrat eingeeengt. Es schieden sich Krystalle aus, welche im Vakuum unter vorsichtigem Erwärmen langsam sublimiert wurden. Die Schmelz- und Mischschmelzpunkte der synthetischen und der natürlichen Anhalaminbase lagen bei 187 bis 188°, so daß auch in diesem Falle die Identität sichergestellt erscheint.

¹ Mon. f. Chem., 42, 97 (1921).